

In situ-IR-spektroskopische
Untersuchungen zur
MTS-Thermolyse

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Diplomchemiker Steffen Hemeltjen

geboren am 16.12.1971 in Greiz

eingereicht am 17.04.2003

Gutachter:

Prof. Dr. Günter Marx

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Prof. Dr. Gert Wolf

Tag der Verteidigung: 13.10.2003

Bibliografische Beschreibung und Referat

Hemeltjen, Steffen

In situ-IR-spektroskopische Untersuchungen zur MTS-Thermolyse

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation 2003, 105 Seiten

In dieser Arbeit wird beschrieben, wie sich die in situ-IR-Spektroskopie zur Charakterisierung von CVD-Prozessen einsetzen läßt. Es werden Modellreaktoren vorgestellt, deren Konstruktion an die spektroskopische Verfolgung thermisch aktivierter Gasphasenreaktionen angepaßt ist. Ausgehend von Referenzmessungen, mit deren Hilfe Möglichkeiten und Grenzen der FT-IR-Spektroskopie in Bezug auf die CVD-Prozeßanalytik aufgezeigt werden, können auftretende Species im untersuchten System sicher bestimmt werden.

Im Mittelpunkt der Arbeit steht die Untersuchung der Gasphase bei der Thermolyse von Methyltrichlorsilan in Abhängigkeit von den Prozeßparametern Temperatur und Eduktgaszusammensetzung. Die gefundenen Korrelationen werden durch Thermolysen einzelner, nachgewiesener Verbindungen bestätigt. Eine weitere Absicherung der Ergebnisse erfolgt durch Isotopenmarkierung mit Deuterium. Untersuchungen zur Schichtbildung ergänzen die Gasphasenanalytik.

Auf Grundlage der nachgewiesenen stabilen und instabilen Species und deren Abhängigkeit von den Prozeßparametern wird ein Mechanismus vorgeschlagen und diskutiert, der die Thermolyse von Methyltrichlorsilan zur Abscheidung von Siliciumcarbid vollständig beschreibt.

CVD, Methyltrichlorsilan, Siliciumcarbid, in situ, FT-IR-Spektroskopie, Thermolyse, Mechanismus, Dichlorsilylen, Deuterium

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	7
2	Grundlagen.....	9
2.1	Infrarotspektroskopie	9
2.1.1	Rotationsschwingungsübergänge.....	9
2.1.2	Die Form von Spektrallinien.....	11
2.1.3	FT-IR-Spektroskopie	12
2.1.4	Reflexions-Absorptions-Spektroskopie	15
2.2	Chemical Vapor Deposition.....	16
2.2.1	Precursor Methyltrichlorsilan	18
2.2.2	Siliciumcarbid	21
2.2.3	Modelle des Abscheidemechanismus von SiC aus MTS.....	23
2.2.4	CVD-Prozeßanalytik.....	27
3	Experimenteller Teil.....	31
3.1	Die Laborversuchsanlage.....	31
3.1.1	FTIR-Spektrometer	31
3.1.2	Aufbau und Funktion der Versuchsanlage.....	32
3.1.3	Eingesetzte Stoffe	34
3.1.4	Verwendete Reaktoren.....	35
3.2	Durchgeführte Versuche	39
3.2.1	Referenzspektren.....	39
3.2.2	Thermolysen von MTS	39
3.2.3	Thermolysen auftretender Species.....	40
3.2.4	Thermolysen in Deuteriumatmosphäre.....	40
3.2.5	In situ-Reflexionsspektroskopie	41
3.3	Auswertung aufgenommener Spektren.....	42

4	Ergebnisse.....	43
4.1	Referenzspektren.....	43
4.1.1	Referenzspektren bei Raumtemperatur.....	44
4.1.2	Temperaturabhängige Referenzspektren	48
4.1.3	Temperaturabhängige Referenzspektren mit Quantifizierung.....	51
4.2	MTS-Thermolysen.....	59
4.3	Thermolysen auftretender Species.....	72
4.3.1	Thermolyse von HSiCl_3	72
4.3.2	Thermolyse von SiCl_4	75
4.3.3	Thermolyse von CH_4	76
4.3.4	Thermolyse von CH_3Cl	77
4.4	Thermolysen von Gemischen auftretender Species.....	79
4.5	MTS-Thermolysen mit Deuterium	82
4.6	Reflexionsabsorptionsspektroskopie an Substraten bei der MTS-Thermolyse	86
4.7	Diskussion zum Mechanismus der MTS-Thermolyse.....	88
5	Zusammenfassung	95
6	Literatur.....	97

Abkürzungen und Symbole

CARS	coherent anti-Stokes Raman spectroscopy
CVD	chemical vapor deposition
DMDS	Dimethyldichlorsilan
DTGS	deuteriertes Triglycinsulfat
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FTIR	Fourier-transform-Infrarot(spektroskopie)
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GDOS	Glimmentladungsspektroskopie
IR	Infrarot(spektroskopie)
IRAS	IR reflection absorption spectroscopy
IRRAS	IR reflection absorption spectroscopy
LED	light emitting diode
MDS	Methyldichlorsilan
MFC	Massflowcontroller
MTS	Methyltrichlorsilan
NIR	nahes Infrarot
RAIRS	reflection absorption IR spectroscopy
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SERS	surface-enhanced Raman spectroscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VIS	sichtbares Licht
XPS	X-ray induced photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
A_{peak}	Absorbanz
$A(\delta)$	Apodisationsfunktion eines Interferogramms
B	Rotationskonstante
$B(\tilde{\nu})$	wellenzahlabhängiges Einkanalspektrum
c	Lichtgeschwindigkeit
C_i	Koeffizienten der Norton-Beer Apodisationen
$D(\delta)$	Abbruchfunktion eines Interferogramms
h	Planck'sches Wirkungsquantum
$I_{(a)}$	Trägheitsmoment (der Achse)

$I(\delta)$	spiegelwegabhängiges Interferogramm
J	Rotationsquantenzahl
k	Boltzmannkonstante
K	Rotationsquantenzahl
m_i	Masse
$\dot{n}_{\text{Precursor}}$	Stoffmengenstrom des Precursors
$p_{\text{Precursor}}$	Dampfdruck des Precursors
R	ideale Gaskonstante
r_i	Abstand von der Trägheitsachse
T	Temperatur in K
$\dot{V}_{\text{Schleppgas}}$	Volumensstrom des Schleppgases
α	Stoffmengenverhältnis Wasserstoff / Precursor
β	Stoffmengenverhältnis Argon / Precursor
δ	Spiegelweg eines Interferometers in cm
Δ	maximaler Spiegelweg eines Interferometers in cm
ϑ	Temperatur in °C
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
v_n	n-te Normalschwingung
ρ	Auflösungsparameter

1 Einleitung

Sowohl die Sonne, die bis zur Beherrschung des Feuers einzige Licht- und Wärmequelle war, als auch das Feuer selbst senden Licht und Wärme zusammen aus. So ist es nicht verwunderlich, daß Licht und Wärme früher stets als Einheit betrachtet wurden. Erst Ende des 18. Jahrhunderts hinterfragte der Musiker und Astronom William Herschel diesen Zusammenhang genauer. Er benutzte das Sonnenlicht, ein Prisma und drei geschwärzte Thermometer für seine 1800 veröffentlichte „Untersuchung der Fähigkeit der prismatischen Farben Objekte zu erwärmen und beleuchten“. [1] Das Ergebnis dieser Versuche war überraschend, die größte Temperaturzunahme erfolgte nicht bei Gelbgrün, der Farbe, die das menschliche Auge als die hellste empfindet, sondern bei Rot und jenseits von Rot.¹ Später bewies Herschel, daß die Strahlung jenseits des Roten den selben optischen Gesetzen wie das sichtbare Licht gehorchte und es sich somit nicht um eine völlig neue Strahlungsart handelte. Er nannte diesen Bereich Infrarot. [2]

Eingehendere Untersuchungen im infraroten Spektralbereich waren zu dieser Zeit kaum möglich, da als Detektoren anfangs nur das Thermometer und ab 1830 auch das Thermoelement zur Verfügung standen. Erst die Einführung des Bolometers durch Langley nach 1880 schuf die Grundlage für genauere Messungen. Zweiter begrenzender Faktor für den Fortschritt der IR-Technik war die Entwicklung entsprechender dispergierender Elemente. Bis zur Erfindung des Gitters stellten Prismen die einzige Möglichkeit dar, Licht zu zerlegen. Die Zugänglichkeit weiter Bereiche im Infrarot hing dabei wesentlich von der Wahl des Prismenmaterials ab.

Erste Zusammenhänge zwischen infraroter Absorption und chemischer Konstitution erkannten Abney und Festing 1881. Die gefundenen Banden im nahen Infrarot zeigten sogar eine Korrelation zur Substitution der untersuchten Benzenderivate. Daraus postulierten sie die künftige Bedeutung der IR-Spektroskopie für die organische Chemie, obwohl sie nicht wußten, was sie gemessen hatten – die Ober- und Kombinationsschwingungen von C–H-, N–H- und O–H-Gruppen. [3]

Trotz dieser Erkenntnisse und weiterer Arbeiten, die um die Jahrhundertwende die Verbindung der Infrarotabsorption zu intramolekularen Bewegungen herstellten, blieb die IR-Spektroskopie eine Domäne der Physiker. Offenbar hatten nur sie die nötige Ausdauer, denn die Maßeinheit für die Aufnahmedauer eines Spektrums war „ein Tag“.

¹ Bei vollständiger Absorption des bei konstanter Spaltbreite eingestrahltten Lichtes durch die geschwärzten Thermometer müßte ein gegenläufiger Effekt zu beobachten sein, da die Energiedichte des Sonnenlichtes zum Roten hin abnimmt. Die von Herschel zur Schwärzung verwendete Japantinte könnte durch ihr Absorptionsverhalten zu diesem Ergebnis geführt haben.

Erst in den 30-er Jahren des 20. Jahrhunderts erkannte man bei der BASF die Bedeutung der IR-Spektroskopie für industrielle Belange. Lehrer stellte dort 1937 das erste vollautomatische Spektralphotometer fertig.

Nach diesem ersten Schritt begann eine stürmische Entwicklung der IR-Technik, so daß sich kommerzielle Geräte bald in vielen Laboratorien weltweit befanden. Das Interferometer und die Fourier-Transformation waren schon längere Zeit bekannt, deren Anwendung konnte sich aber in der Spektroskopie wegen des hohen Rechenaufwandes nicht durchsetzen. 1953 gab Fellgett mit der Entdeckung des Multiplexvorteils erneut Anlaß, die FT-Technik weiterzuentwickeln. Getragen von der exponentiellen Verbesserung der Rechentechnik hat sie heute die dispersiven Geräte fast vollständig verdrängt.

Vor allem die Geschwindigkeit, mit der die Spektren aufgenommen werden können, ist entscheidend für den Einsatz der FTIR-Spektroskopie als in situ-Methode. Änderungen im System können somit zügig erfaßt werden und es besteht keine Notwendigkeit, zur Messung eines Spektrums, einen stationären Zustand herzustellen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit Hilfe der IR-Spektroskopie ein Gesamtmodell der Thermolyse von Methyltrichlorsilan zu entwickeln. Ausgangspunkt sind dabei existierende Modelle, deren Teilschritte vereinigt werden sollen, um so den CVD-Prozeß vom Ausgangsstoff Methyltrichlorsilan bis zum Produkt Siliciumcarbid beschreiben zu können. Die Nähe eines analytischen Verfahrens zum ablaufenden Prozeß ist entscheidend für die erhaltenen Ergebnisse. Die IR-Spektroskopie soll deshalb als in situ-Methode etabliert werden, um neben stabilen Species, deren Erfassung mit online-Analytik möglich ist, auch instabile Species nachweisen zu können.

Den Schwerpunkt der Arbeit werden die Untersuchungen der Gasphase während der Thermolyse von Methyltrichlorsilan bilden, die unter Bedingungen durchzuführen sind, die einerseits Praxisrelevanz besitzen und andererseits Abhängigkeiten verdeutlichen. Aus der Forderung nach einem Gesamtmodell ergibt sich die Notwendigkeit ergänzender Untersuchungen an der wachsenden Schicht und dem abgeschiedenen Produkt.

Vor Beginn der Arbeiten am System Methyltrichlorsilan / Siliciumcarbid ist eine eingehende Prüfung der Anwendbarkeit der IR-Spektroskopie in der in situ-Gasphasenanalytik durchzuführen. Dabei sind kritische Betrachtungen zur Übertragbarkeit veröffentlichter spektroskopischer Daten auf dieses spezielle Problem anzustellen. Ziel dieser Voruntersuchungen sind verallgemeinerungsfähige Aussagen zur Gewinnung qualitativer und quantitativer Informationen in der Prozeßanalytik mittels IR-Spektroskopie.

2 Grundlagen

2.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie wurde zum „Arbeitstier“ der Schwingungsspektroskopie sowohl in analytischen Labors der Industrie als auch in Forschungsinstituten [3]. Der Spektroskopiker ist dennoch angehalten, die Einsatzmöglichkeiten für spezielle Analysen kritisch zu betrachten. Das IR-Spektrum ist der Fingerabdruck einer Substanz. Das gilt jedoch nur dann, wenn bestimmte Bedingungen bei der Aufnahme des Spektrums eingehalten werden. Besonders bei der Spektroskopie von Gasen gibt es zahlreiche Einflußfaktoren, die das Erscheinungsbild und die Reproduzierbarkeit aufgenommener Spektren beeinflussen. Im folgenden soll näher auf die Infrarotspektroskopie von Gasen im Hinblick auf deren Einsatz zur in situ-Prozeßanalytik eingegangen werden.

2.1.1 Rotationsschwingungsübergänge

Nur in der Gasphase sind Moleküle in der Lage, frei zu rotieren. Jeder Schwingungsübergang bildet eine signifikante Rotationsfeinstruktur aus. Die Auswahlregeln für den Schwingungsübergang bleiben unangetastet, während für die Rotationsübergänge eine große Zahl von Auswahlregeln in Abhängigkeit von der Symmetrie des Moleküls und der Lage des Übergangsdipolmomentes zu den Hauptträgheitsachsen gilt.

Das Trägheitsmoment I ist für jede beliebige Achse, die durch den Schwerpunkt geht, durch Gleichung 2.1 definiert:

$$I = \sum_i m_i r_i^2. \quad (2.1)$$

Definitionsgemäß ist die c -Achse die mit dem größten Trägheitsmoment und die a -Achse die mit dem kleinsten [4]. Die b -Achse steht senkrecht zu den beiden anderen Achsen. Anhand der Trägheitsachsen lassen sich die Moleküle in vier Kategorien einteilen.

Rotatormodell	Trägheitsmomente	Beispiele
linearer Rotator	$I_a = 0$ und $I_b = I_c$	HCl ($C_{\infty v}$)
sphärischer Rotator	$I_a = I_b = I_c$	CH ₄ , SiCl ₄ (T_d)
symmetrischer Rotator (zigarrenförmig)	$I_a < I_b = I_c$	CH ₃ Cl, H ₃ SiCl (C_{3v})
symmetrischer Rotator (pfannkuchenförmig)	$I_a = I_b < I_c$	HSiCl ₃ , CH ₃ SiCl ₃ (C_{3v})
asymmetrischer Rotator	$I_a < I_b < I_c$	H ₂ SiCl ₂ (C_{2v})

Tabelle 2.1: Kategorien der Rotatormodelle

Jede Achse im Molekül hat eine Rotationskonstante, die vom jeweiligen Trägheitsmoment abhängt. Lineare und sphärische Rotatoren lassen sich mit einer Rotationskonstante beschreiben, symmetrische Rotatoren besitzen zwei unterschiedliche Rotationskonstanten, während asymmetrische Rotatoren durch drei unabhängige Rotationskonstanten gekennzeichnet sind.

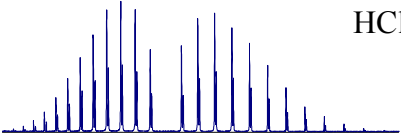
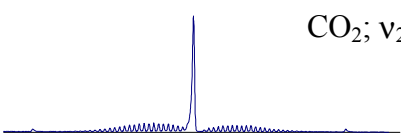
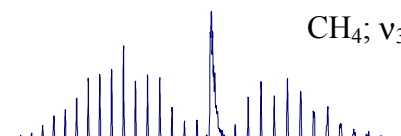
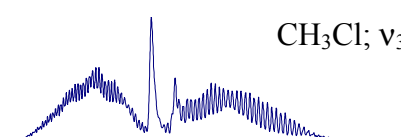
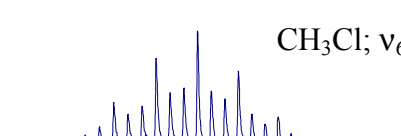
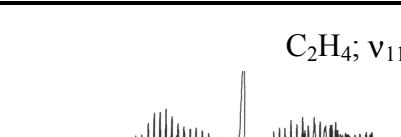
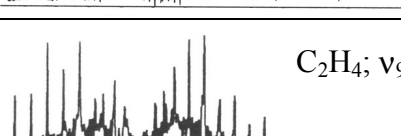
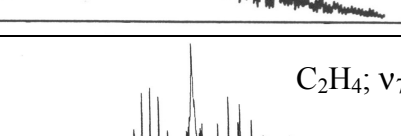
Rotatormodell	Lage des Übergangsdipolmomentes	Auswahlregeln	Beispiel für auftretende Bandenformen
linearer Rotator	parallel zur Molekülachse	$\Delta J = \pm 1$	HCl 
	senkrecht zur Molekülachse	$\Delta J = 0, \pm 1$	CO ₂ ; ν_2 
sphärischer Rotator		$\Delta J = 0, \pm 1$	CH ₄ ; ν_3 
symmetrischer Rotator	parallel zur Molekülachse	für $K = 0$: $\Delta K = 0; \Delta J = \pm 1$ für $K \neq 0$: $\Delta K = 0; \Delta J = 0, \pm 1$	CH ₃ Cl; ν_3 
	senkrecht zur Molekülachse	$\Delta K = \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1$	CH ₃ Cl; ν_6 
asymmetrischer Rotator	parallel zur Achse mit dem kleinsten Trägheitsmoment	$\Delta J = 0, \pm 1$ Typ A	C ₂ H ₄ ; ν_{11} 
	parallel zur Achse mit dem mittleren Trägheitsmoment	$\Delta J = 0, \pm 1$ Typ B	C ₂ H ₄ ; ν_9 
	parallel zur Achse mit dem größten Trägheitsmoment	$\Delta J = 0, \pm 1$ Typ C	C ₂ H ₄ ; ν_7 

Tabelle 2.2: Charakterisierung von Rotationsschwingungsübergängen

In Tabelle 2.2 sind die Auswahlregeln aller möglichen Rotationsschwingungsanregungen zusammengestellt. Sie führen zu charakteristischen Bandenstrukturen, welche in den ersten 5 Fällen sofort eine eindeutige Zuordnung erlauben. Im Fall des asymmetrischen Rotators sind die Rotationsschwingungsspektren nicht mehr trivial zu interpretieren. Es existieren jedoch Modelle, mit deren Hilfe die Lage des Übergangsdipolmoments im Molekül nach der Grobstruktur der Bande abgeschätzt werden kann. [4, 5] Das Auftreten bzw. die Intensitätsverhältnisse der P-, Q- und R-Zweige ermöglichen auch bei asymmetrischen Rotatoren eine Zuordnung der Bande zur Symmetrie des Überganges. Eine qualitative Auswertung der Gasphasenspektren ist unter Zuhilfenahme entsprechender Referenzspektren somit einfach durchzuführen (siehe auch 4.1).

2.1.2 Die Form von Spektrallinien

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz sollte die spektrale Durchlässigkeit eines Gases im Bereich der Absorptionsbande bei gegebener Schichtdicke nur von seinem Partialdruck abhängen. [6] Es existieren jedoch verschiedene Einflußfaktoren, die diesen Zusammenhang verändern und somit eine exakte Quantifizierung erschweren.

Die reale, nicht die gemessene, Gestalt einer Spektrallinie ist im allgemeinen bestimmt durch die natürliche Linienbreite, die Druckverbreiterung und den Dopplereffekt. Bei Normaldruck spielt vor allem die Druckverbreiterung eine Rolle, da die Lebensdauer der angeregten Zustände durch die Stoß-Desaktivierung erheblich verkürzt wird. Die Halbwertsbreite einer Absorptionslinie eines Schwingungsüberganges bleibt trotz der Verbreiterungseffekte noch eine Größenordnung unter dem Auflösungsvermögen herkömmlicher Spektrometer. [4, 7] Mit steigender Temperatur werden die Absorptionslinien sogar noch schmaler, da die Druckverbreiterung theoretisch nach

$$\Delta\tilde{\nu} = \Delta\tilde{\nu}_0 (p/p_0)(T_0/T)^n \quad (2.2)$$

mit $n = 0,5$ abnimmt. [4] In der Praxis wurden für verschiedene Gase Werte von 0,2 bis 1 für n gefunden. [8] Die Form einer druckverbreiterten Linie wird durch das Lorentz-Profil bestimmt. Diese Linienform hat die störende Eigenschaft, daß der Auslauf der Linienflanken unbestimmt ist. Die genaue Messung der Intensität einer Spektrallinie wird somit durch die Wahl der Integrationsgrenzen beeinflusst.

2.1.3 FT-IR-Spektroskopie

Die FT-Technik hat sich in der Spektroskopie vor etwa 50 Jahren etabliert. Obwohl das Michelson-Interferometer schon lange vorher bekannt war, bildeten erst die theoretischen Arbeiten von Fellgett und Jacquinot die Grundlage für die Leistungsfähigkeit von FT-Spektrometern. Doch besonders die Gasphasenanalytik führt schnell an die Grenzen kommerzieller Spektrometer. Die wirkliche Linienbreite liegt hier meist weit unter der erreichbaren Auflösung des Spektrometers. Auf die Problematik solcher Messungen soll im folgenden näher eingegangen werden.

Die Messung von Spektren mit FT-Spektrometern erfolgt zunächst über die Registrierung eines Interferogramms in Abhängigkeit von der Zeit bzw. des Weges, den der bewegliche Spiegel des Interferometers zurückgelegt hat. Die Umrechnung in ein wellenzahlabhängiges Spektrum erfolgt mit Hilfe der Fourier-Transformation, die für diese Spektrometerklasse namensgebend ist. Die Fourier-Transformation läßt sich mathematisch wie folgt formulieren:

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta \cdot d\delta . \quad (2.3)$$

Dabei ist $B(\tilde{\nu})$ die wellenzahlabhängige Intensität des Einkanalspektrums und $I(\delta)$ das spiegelwegabhängige Interferogramm. Gleichung 2.3 zeigt, daß man theoretisch ein komplettes Spektrum von 0 bis $\infty \text{ cm}^{-1}$ mit unendlich hoher Auflösung messen könnte. Dazu müßte allerdings erstens der Spiegelweg unendlich lang werden und zweitens das Interferogramm zur Berechnung im Computer in infinitesimal kleine Intervalle zerlegt werden. Je kleiner die Intervalle, um so größer ist der meßbare Spektralbereich.

Es kann gezeigt werden, daß die bestmögliche Auflösung eines Interferometers nach

$$\Delta \tilde{\nu} = (\Delta)^{-1} \quad (2.4)$$

vom maximalen Spiegelweg abhängt.

Die technische Begrenzung des maximalen Spiegelwegs führt zu einer Beschneidung des Interferogramms. Mathematisch ausgedrückt entspricht eine solche Beschneidung einer Multiplikation des Interferogramms mit der Funktion $D(\delta)$.

$$\begin{aligned} D(\delta) &= 1 & \text{für} & \quad -\Delta \leq \delta \leq +\Delta \\ D(\delta) &= 0 & \text{für} & \quad \delta > |\Delta| \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die Fourier-Transformation dieser Abbruchfunktion, die aufgrund ihres Aussehens auch Boxcar-Funktion genannt wird, erzeugt einen Kurvenverlauf, der dem instrumentellen Linienprofil entspricht. Von einer monochromatischen Linie erhält man demnach ein Spektrum, wie es in Abbildung 2.1 dargestellt ist.

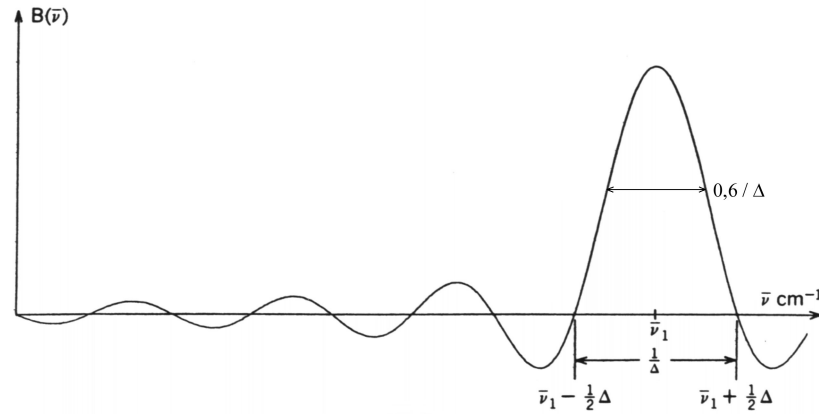


Abbildung 2.1: Fourier-Transformation einer monochromatischen Linie mit der ungewichteten Boxcar-Funktion

Die Boxcar-Funktion liefert die höchstmögliche Auflösung. Die berechnete Halbwertsbreite einer unendlich schmalen Bande beträgt hier nur $0,6 / \Delta$. Nachteil des abrupten Abbruchverhaltens dieser Funktion sind die Seitenmodulationen, welche vor allem bei sehr schmalen Linien entstehen und bei der quantitativen Auswertung hinderlich sind.

Einen Ausweg bildet die gewichtete Apodisation. Die einfachste dieser wichtenden Funktionen ist die Dreiecksfunktion:

$$\begin{aligned} A_1(\delta) &= 1 - \left| \frac{\delta}{\Delta} \right| \quad \text{für} \quad -\Delta \leq \delta \leq +\Delta \\ A_1(\delta) &= 0 \quad \text{für} \quad \delta > |\Delta| \end{aligned} \quad (2.6)$$

Diese Funktion erzeugt ein instrumentelles Linienprofil, dessen Halbwertsbreite auf $0,88 / \Delta$ gestiegen ist. Die Seitenmodulationen haben deutlich abgenommen und zeigen vor allem nur noch positive Vorzeichen. Der zu beobachtende Trend, Seitenmodulationen auf Kosten der Halbwertsbreite und damit der Auflösung zu verringern, lässt sich nicht umgehen. Norton und Beer [9] testeten über 1000 Funktionen der Form:

$$A(\delta) = \sum_{i=0}^n C_i \left[1 - \left(\frac{\delta}{\Delta} \right)^2 \right]^i. \quad (2.7)$$

Dabei wurde eine empirische Grenze gefunden, welche den oben genannten Trend beschreibt. Drei bevorzugte Funktionen wurden vorgeschlagen, Norton-Beer „weak“, „medium“ und „strong“, die sich inzwischen in kommerzieller Spektrometersoftware wiederfinden. Sie liefern bei jeweils gewünschter Auflösung die beste Unterdrückung der Seitenmodulationen. Für die höchste Auflösung ist Norton-Beer-weak zu bevorzugen. Die Halbwertsbreite bei diesem instrumentellen Linienprofil beträgt nur $0,72 / \Delta$, während die Seitenmodulationen um ca. 80% verglichen mit der Boxcar-Funktion gefallen sind (vgl. Abbildung 2.2).

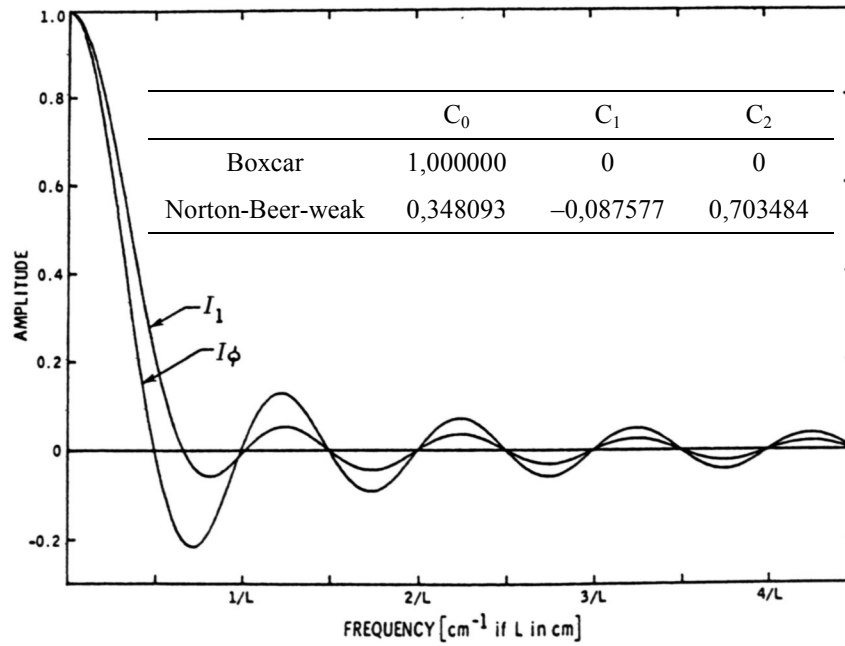


Abbildung 2.2: Instrumentelle Linienprofile der Norton-Beer-weak Apodisation I_1 und der Boxcar-Funktion I_ϕ mit Koeffizienten für Gleichung 2.7

Bei Betrachtung der instrumentellen Linienprofile fällt auf, daß sich die Flächen unter den Kurven unterscheiden. Die Messung ein und derselben Probe liefert somit unterschiedliche Absorbanzen in Abhängigkeit von der verwendeten Apodisation. Für Banden mit einer Halbwertsbreite weit über der Auflösung des Spektrometers wird die wirkliche Absorbanz gemessen, Abweichungen treten jedoch bei schmalen Banden auf. Dieser Zusammenhang wurde von Anderson und Griffiths [10] eingehend untersucht. Sie berechneten die gemessene Absorbanz A_{peak}^a in Abhängigkeit von der wahren Absorbanz A_{peak}^t für verschiedene Auflösungsparameter:

$$\rho = \frac{\text{Auflösung}}{\text{Halbwertsbreite}} = \frac{1}{\Delta \cdot \Delta \tilde{\nu}_{1/2}}. \quad (2.8)$$

Abbildung 2.3 zeigt das Ergebnis der Berechnungen für die Boxcar-Funktion. Ein linearer Zusammenhang ergibt sich nur, wenn die Halbwertsbreite der Bande weit über der Auflösung liegt (Kurve A). Bereits für Banden mit einem Auflösungsparameter von 3 (Kurve C) wird die Messung ungenau. Für schwache Banden liegt die gemessene unter der wirklichen Absorbanz. Für starke Banden besteht statt dessen sogar die Möglichkeit einer gemessenen Absorbanz, die größer als unendlich ist. Letzterer Effekt kann mit Hilfe einer Apodisation zwar aufgehoben werden, allerdings wird für schmale Banden die Differenz $A_{peak}^t - A_{peak}^a$ größer. Hier kommt ebenfalls die Norton-Beer-weak Apodisation zum Einsatz, die neben der höchsten Auflösung auch eine gute Quantifizierung ermöglicht. [2, 7]

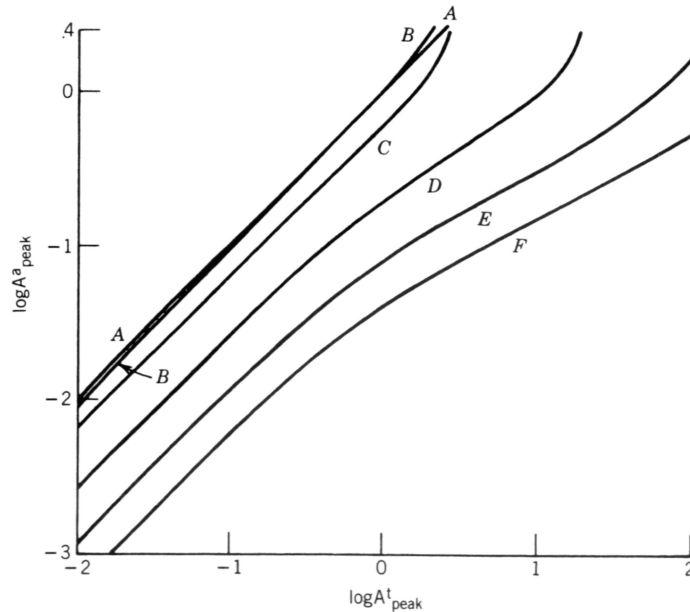


Abbildung 2.3: Abhängigkeit der mit der Boxcar-Funktion gemessenen A_{peak}^a von der wahren Absorption A_{peak}^t bei unterschiedlichen Auflösungsparametern ρ : A, 0,0; B, 1,0; C, 3,0; D, 10; E, 25; F, 50 [7]

2.1.4 Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

Wie der Name bereits andeutet, handelt es sich bei der Reflexions-Absorptions-Spektroskopie um eine Technik, bei der es sowohl zu einer gerichteten externen Reflexion und zu einer Absorption im herkömmlichen Sinne kommt. In der IR-Spektroskopie spricht man demnach von IRRAS, IRAS oder RAIRS.

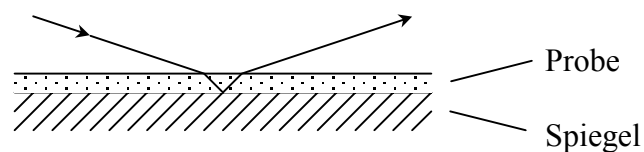


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Strahlenganges bei der Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

Die zu analysierende Probe befindet sich dabei auf einem reflektierenden Spiegel z.B. einem Metall. Die Strahlung durchdringt die Probe, wird am Spiegel reflektiert und durchquert ein zweites Mal die Probe. Die Schichtdicke der Probe kann von einem Vielfachen der Wellenlänge bis hinunter zur monomolekularen Bedeckung variieren. Der Einsatz polarisierter Strahlung in Verbindung mit streifendem Einfall erlaubt die Aufklärung von Adsorbatstrukturen. Sogar Langmuir-Blodgett Filme auf Wasser als Spiegel können so charakterisiert werden. [3, 4]

2.2 Chemical Vapor Deposition

Als Chemical Vapor Deposition (CVD; Chemische Abscheidung aus der Gasphase) wird ein Verfahren bezeichnet, bei dem eine oder mehrere flüchtige Verbindungen (Precursoren), meist mittels eines inerten Trägergases, so an einem Substrat vorbeiströmen, daß sie an oder nahe der Oberfläche zur Reaktion bzw. zur Zersetzung kommen. Als Produkt scheidet sich eine feste Substanz ab. [11] Aus dieser Definition der CVD-Technik lassen sich bereits die zahlreichen Faktoren ableiten, die eine erfolgreiche Abscheidung des gewünschten Produktes beeinflussen.

Die Art der Aktivierung der Reaktionen ist entscheidend für die Wahl der Prozeßparameter wie z. B. Druck und Temperatur. Die Reaktorgeometrie wirkt sich maßgeblich auf die Strömungsverhältnisse aus und damit auch auf die Homogenität der abgeschiedenen Schichten. Eine Anpassung des Reaktors an das Substrat ist somit vorteilhaft, aber technisch nicht immer zu realisieren. Die Wahl des Precursors ist nicht der letzte, aber möglicherweise der wichtigste Einflußfaktor auf die Art und Qualität des Produktes. Die Verwendung technischer Erzeugnisse als Precursoren kann erheblich zur Kostenreduzierung beitragen, bedarf allerdings intensiver Untersuchungen zum Abscheideverhalten. [12] Die Entwicklung optimierter Precursoren für hochwertige Schichten, wie z. B. in der Halbleitertechnik ist teuer und aufwendig, läßt sich aber in vielen Fällen nicht umgehen. [13–15]

Die genannten Faktoren beeinflussen gemeinsam die im CVD-Prozeß ablaufenden Teilschritte. Diese Teilschritte lassen sich schematisch nach Abbildung 2.5 zusammenfassen.

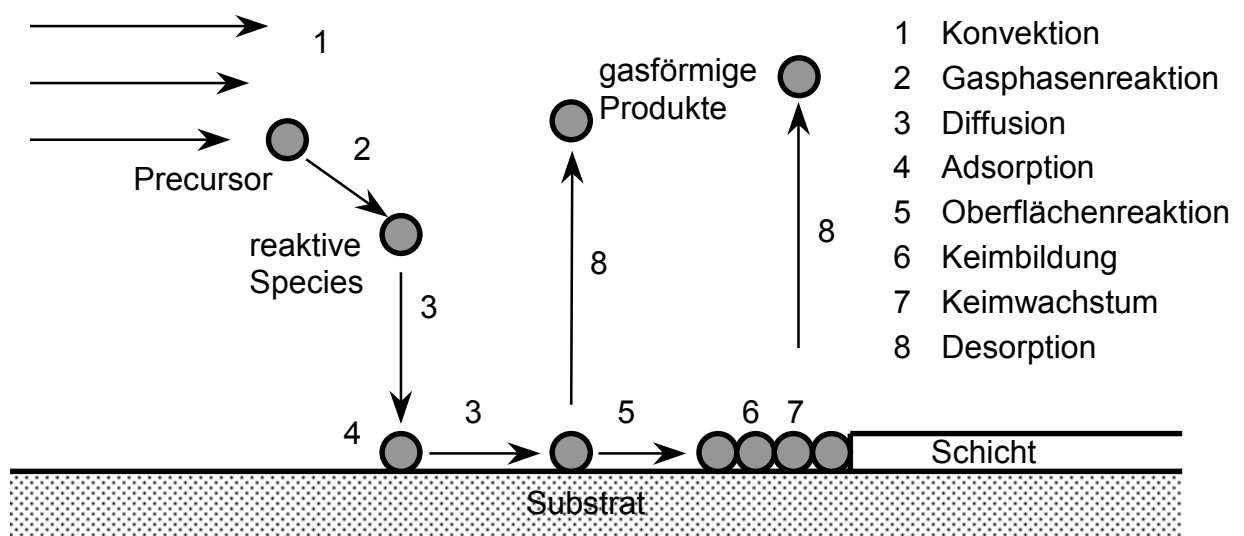


Abbildung 2.5: Teilschritte des CVD-Prozesses [16]

Die angesprochene Art der Aktivierung der Reaktionen erlaubt die Einteilung der CVD-Verfahren in drei Gruppen. Das sind die „konventionelle“ thermische CVD, die Plasma-CVD und die Photo-CVD.

Die thermische Anregung spielt bei industriellen Verfahren nach wie vor die wichtigste Rolle. Für die Zuführung der Wärme werden verschiedene Methoden eingesetzt. Im klassischen Verfahren der Heißwandthermolyse dient eine meist elektrische Heizung zur Erwärmung des Reaktors von außen. Der gesamte Reaktor wird zur Reaktionszone und somit ebenfalls mit beschichtet. Dieser Nachteil wirkt sich vor allem bei kontinuierlich geführten Prozessen aus, wird allerdings von dem Vorteil der genauen Temperaturkontrolle kompensiert. Die entstandenen Schichten sind so bei geringstem technischen Aufwand von hoher Qualität.

Alternativ kann in einem Kaltwandreaktor gearbeitet werden, der selbst nicht mit beschichtet wird. Die Zufuhr der erforderlichen Wärme erfolgt hier durch das Substrat selbst. Bei leitfähigen Substraten ist eine direkte Widerstandsheizung oder die Verwendung von Mikrowellen möglich. Nicht leitende Substrate können durch Licht (IR, NIR, VIS) bzw. Laserstrahlung erhitzt werden. Die Vorteile, die z. B. in einer orts aufgelösten Beschichtung bei entsprechender Laserbestrahlung bestehen, können auch das Gegenteil bewirken. Die Erzeugung gleichmäßiger Schichten ist nur durch genaue Temperaturkontrolle möglich, die jedoch in Abhängigkeit vom Substrat nicht immer gewährleistet werden kann.

Bei allen bisher aufgeführten Verfahren ist die thermische Belastung für das Substrat sehr hoch, so daß sich z. B. Glasfasern nicht mit diesen Verfahren beschichten lassen. [17] Ein Verfahren, das mit weit niedrigeren Substrattemperaturen auskommt, allerdings ein Vakuum erfordert, ist die Plasma-CVD. [18] Die chemische Reaktion wird hier durch Gasentladungsplasmen aktiviert, die eine direkte oder indirekte energetische Anregung, Ionisierung und Dissoziation des Precursors zur Folge haben. Die Erzeugung der Plasmen kann durch Glimmentladung, Nieder- und Hochfrequenzwechselspannung oder durch Mikrowellen realisiert werden. Letztere bieten den Vorteil einer elektrodenlosen Arbeitsweise. Eine Beeinträchtigung des Substrates bzw. der Schicht ist bei der Anwendung von Plasmen durch Sputtereffekte und Implantationen gegeben.

Die Photo-CVD konnte sich durch geringe Abscheideraten und die hohen Anforderungen an die Precursoren nicht industriell durchsetzen. Die Aktivierung erfolgt hier durch die direkte elektronische Anregung des Precursors mittels UV- oder sichtbarem Licht. Die Belastung für das Substrat ist bei der Photo-CVD am niedrigsten.

2.2.1 Precursor Methyltrichlorsilan

Ausgangspunkt für die Herstellung von Siliconen bildet die Müller-Rochow-Synthese. [19] Methyltrichlorsilan (MTS) fällt dabei zu etwa 10% an und stellt ein Nebenprodukt dar. [20] Dadurch hat sich MTS als günstigster Precursor für die thermische CVD von SiC durchgesetzt. Nicht nur der Preis, sondern auch das Si/C-Verhältnis und die gegenüber anderen Precursoren gute Handhabbarkeit begründen den Einsatz von MTS zur SiC-Abscheidung. Dessen Thermolyse läßt sich idealisiert durch folgende Bruttogleichung beschreiben:



MTS ist sehr hydrolyseempfindlich. Es zersetzt sich in Wasser und auch schon unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit in Chlorwasserstoff und Methylsilantriol, welches sich unter intermolekularer Wasserabspaltung weiter zu Polysiloxanen umsetzt.



MTS ist eine farblose Flüssigkeit mit der Dichte 1,27 g/cm³, die bei –90 °C erstarrt und bei 66,4 °C siedet. Weiterhin ist MTS hochgiftig, leichtentzündlich und hat bei 20 °C einen Dampfdruck von 17,9 kPa. [21] Der Widerspruch dieser Eigenschaften zur guten Handhabbarkeit löst sich bei einem Vergleich mit anderen Precursoren (z. B. H₂SiCl₂) auf.

Die SiC-Abscheidung aus MTS ist einer der am häufigsten angewendeten und damit auch untersuchten CVD-Prozesse. Eine sehr ausführliche Zusammenstellung zur CVD von SiC ist in den Übersichtsartikeln von Schlichting zu finden. [22, 23] Die meisten Untersuchungen erörtern praktische Fragen, bei denen vor allem die Eigenschaften der erzeugten Hartstoffschichten im Vordergrund stehen. [24–27] Andere Untersuchungen beleuchten vorwiegend mechanistische Aspekte oder gehen auf prozeßanalytische Problemstellungen ein (siehe 2.2.3 und 2.2.4).

Das in Abbildung 2.6 dargestellte IR-Spektrum von MTS wurde im CVD-Modellreaktor bei verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur aufgenommen. Obwohl MTS und andere Chlorsilane schon länger von industrieller Bedeutung sind, wurde erst 1953 eine spektroskopische Untersuchung veröffentlicht. [28] Es dauerte weitere 30 Jahre bis zur Veröffentlichung einer Normalkoordinatenanalyse. [29]

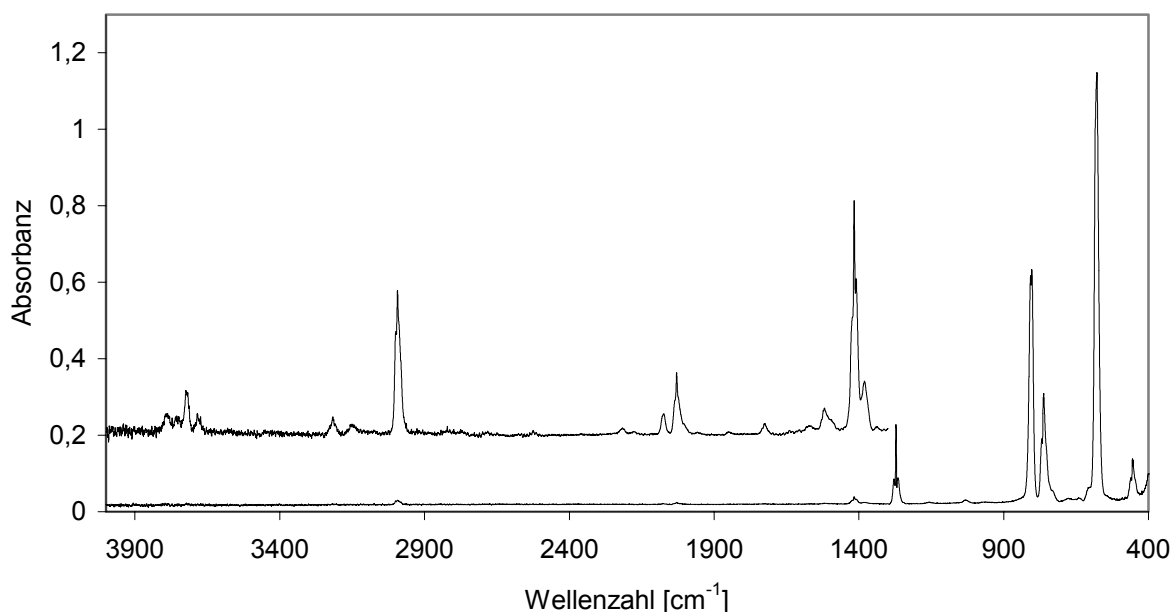


Abbildung 2.6: IR-Spektrum von MTS bei Raumtemperatur

Die Struktur des MTS-Moleküls lässt sich mit der Punktgruppe C_{3v} beschreiben. Das MTS-Molekül hat somit 18 Normalschwingungen. Nach Abzug der entarteten Schwingungen verbleiben 12 nichtreduzierbare Schwingungsmoden. Davon sind alle Valenz- und Deformationsschwingungen IR-aktiv. Nur die Torsionsschwingung der Si-C-Achse ist IR-inaktiv. [28]

Außer der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung ν_1 , die aufgrund ihrer Intensitätsschwäche nicht erkennbar war, konnten alle Normalschwingungen im untersuchten Spektralbereich beobachtet werden. Auch Kombinations- und Oberschwingungen wurden gefunden. Die folgende Tabelle 2.3 zeigt die experimentell bestimmten Banden und deren Zuordnung zu den einzelnen Übergängen. Die Abweichungen von den Literaturwerten sind im Fall von [29] durch die Messung des flüssigen MTS zu erklären.

MTS ist ein pfannkuchenförmiger symmetrischer Rotator, damit sollte für die parallelen Banden ν_2 , ν_3 und ν_4 eine PQR-Struktur erkennbar sein. Diese tritt deutlich bei ν_2 auf, ist aber auch bei ν_3 und ν_4 andeutungsweise vorhanden. Mit einer Auflösung der einzelnen Rotationsschwingungsbanden war aufgrund der hohen Trägheitsmomente nicht zu rechnen. Ebenso lassen sich auch die Q-Zweige der senkrechten Banden nicht auflösen.

Zuordnung		Wellenzahl / cm^{-1}	Literaturwert [28]	Literaturwert [29]
$\nu_7 + \nu_9$		3788,0	3800	3810
$\nu_1 + \nu_9$		3720,2	3722	
$\nu_5 + \nu_7$		3215,2	3213	
$\nu_1 + \nu_5$		3148,9	3151	
ν_7	$\nu_a \text{CH}_3$	2993,2	2990	2991
ν_1	$\nu_s \text{CH}_3$	-	2923	2917
$\nu_2 + \nu_9$		2073,3	2072	
$\nu_2 + \nu_3$		2029,2	2028	
$\nu_2 + \nu_4$		1724,3	1710	
$2\nu_3$		1518,9	1520	
ν_8	$\delta_s \text{CH}_3$	1416,2	1417	1411
$\nu_9 + \nu_{10}$		1380,5	1383	1370
ν_2	$\delta_s \text{CH}_3$	1271,8	1271	1270
$2\nu_{10}$		1158,5	1155	
$\nu_4 + \nu_{10}$		1031,2	1032	
$\nu_9 + \nu_{12}$		966,4	964	
ν_9	ρCH_3	804,9	804	805
ν_3	νSiC	761,5	764	762
$\nu_4 + \nu_5$		678,1	678	684
$\nu_9 - \nu_{12}$		641,2	640	
ν_{10}	$\nu_a \text{SiCl}_3$	577,8	577	572
ν_4	$\nu_s \text{SiCl}_3$	452,7	458	452
ν_{11}	$\delta_a \text{SiCl}_3$		229 (R)	235
ν_5	$\delta_s \text{SiCl}_3$		229 (R)	228
ν_{12}	ρSiCl_3		164 (R)	164

Tabelle 2.3: Zuordnung der Banden des MTS, (R): Ramanverschiebung

2.2.2 Siliciumcarbid

Obwohl Siliciumcarbid (SiC) schon über 100 Jahre industriell hergestellt wird, hat es seine Bedeutung nicht verloren. Das Gegenteil ist der Fall: Die Entwicklungen der letzten Jahre führten zu immer neuen Anwendungsgebieten. Durch seine Eigenschaften, wie besonders hohe chemische Resistenz, hohe Härte und Halbleitereigenschaften, wird es nach wie vor zur Produktion von Schleifmitteln, feuerfesten Materialien, Heizelementen, spannungsabhängigen Widerständen, LED's und keramischer Komponenten genutzt. [30]

Der hohe Schmelzpunkt, der sich durch den hohen kovalenten Anteil der Si–C-Bindung erklären läßt, und die chemische Beständigkeit, besonders gegen Oxidation, legen eine Verwendung als Hochtemperaturwerkstoff nahe. Durch die relativ hohe Dichte ($3,21 \text{ g/cm}^3$) und das spröde Bruchverhalten von massivem Siliciumcarbid wird der Einsatzbereich allerdings eingeschränkt. Als dünne Schicht auf Kohlenstoffasern aufgebracht, wirkt SiC als Oxidationsschutzschicht und Diffusionsbarriere, so daß ein Einsatz von Kohlenstoffasern in Verbundwerkstoffen auch in einer reaktiven Matrix wie Aluminium möglich wird. [31]

SiC existiert in verschiedenen Kristallstrukturen. Allen gleich ist die tetraedrische Anordnung von 4 C-Atomen um ein Si-Atom und 4 Si-Atomen um ein C-Atom. Demzufolge gibt es eine kubische β -SiC und eine α -SiC Modifikation, wobei letztere verschiedene hexagonale und rhomboedrische Strukturen umfasst. Nach Ramsdell [32] wird SiC nach der Zahl der SiC-Schichten in einer Elementarzelle und dem Kristallsystem klassifiziert. So wird zum Beispiel bei CVD-Prozessen vorwiegend 3C–SiC oder 2H–SiC erzeugt [33].

Die Morphologie des abgeschiedenen SiC ist systematisch von den CVD-Parametern abhängig. Von feinkörnigen Niederschlägen über spitze und abgerundete Nadeln bis hin zu geschlossenen glatten Schichten sind je nach Anwendungsgebiet alle Morphologien herstellbar. [34]

Neben der genannten CVD-Technik zur SiC-Herstellung, die sich beispielsweise nach Gleichung 2.8 zusammenfassen läßt, wird SiC industriell aus Sand und Kohlenstoff hergestellt.



Die technische Durchführung der diskontinuierlichen Acheson- oder ESK-Prozesse ist sehr einfach, aber energieaufwendig. So benötigt man für die stark endotherme Reaktion $4,28 \text{ kWh/kg SiC}$. Ein Heizstab aus Graphit wird dabei in eine Schüttung aus Rohmaterial eingebettet. Die um den Heizstab entstehende SiC-Rolle wird nach dem Abkühlen zerkleinert und aufgearbeitet.

Zur Charakterisierung von SiC oder SiC-Schichten werden verschiedenste festkörperanalytische Methoden eingesetzt. Die Morphologie der Schichten ist durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bestimmbar. Die Transmissionselektronenmikroskopie gibt Aufschluß über die Kristallstruktur und die Lage der Kristallite in abgeschiedenen Schichten. [33] Weiterhin kommen Methoden wie XRD [24], XPS [35], ESMA [36] und GDOS [37] zum Einsatz. Die wesentlich einfachere Probenpräparation führte zu einer Etablierung der schwingungsspektroskopischen Methoden. [38, 39]

Infrarotspektroskopische Untersuchungen werden dabei in Transmission oder Reflexion durchgeführt. Die Reflexionstechnik ist universeller einsetzbar, da sie nicht vom Substrat abhängig ist. [39, 40] Die Verwendung infrarottransparenter Siliciumwafer als Substrat ermöglicht die Transmissionstechnik. Diese Untersuchungen lassen bereits Aussagen über die Kristallinität, Stöchiometrie und Verunreinigungen einer abgeschiedenen Schicht zu. [41–43]

Abbildung 2.7 zeigt IR-Spektren einer SiC-Schicht in Abhängigkeit der Substrattemperatur während der Beschichtung. Die mit steigender Temperatur abnehmende Halbwertsbreite der SiC-Bande bei 800 cm^{-1} verdeutlicht den Übergang von amorphem SiC zu kristallinem SiC. Die Schultern bei 900 und 1000 cm^{-1} weisen auf einen Restgehalt an Wasserstoff hin, der hier durch die Si–H- und C–H-Deformationsschwingungen nachgewiesen wird.

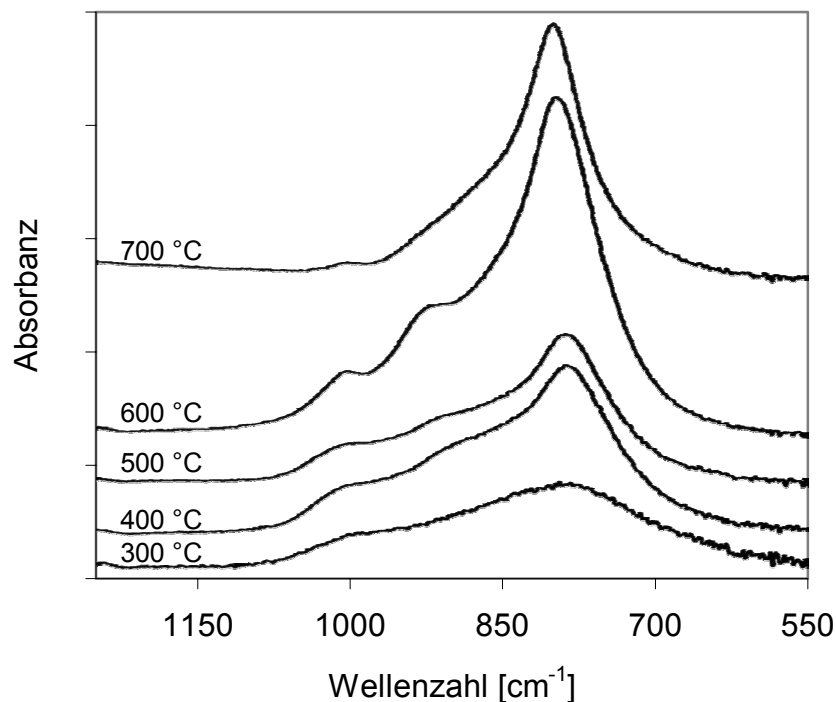


Abbildung 2.7: IR-Spektren von SiC-Schichten, abgeschieden bei unterschiedlichen Temperaturen [41]

2.2.3 Modelle des Abscheidemechanismus von SiC aus MTS

Die mechanistischen Vorstellungen zur Thermolyse von MTS wurden und werden auf unterschiedliche Art und Weise abgeleitet. Entscheidend ist dabei die verwendete Analysenmethode. Die Erfassung aller in Abbildung 2.5 dargestellten Teilschritte eines CVD-Prozesses erfolgt dabei häufig nicht. Eine Beschreibung verwendeter prozeßanalytischer Methoden wird im nachfolgenden Abschnitt 2.2.4 gegeben.

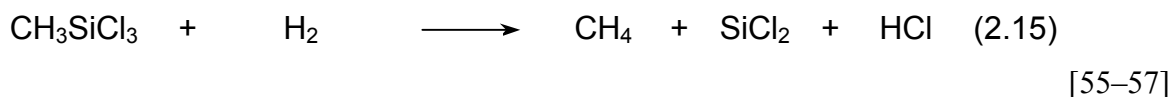
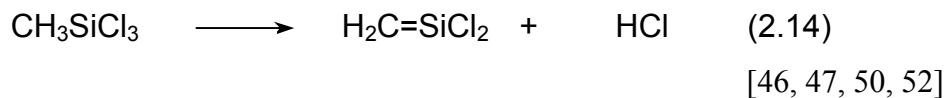
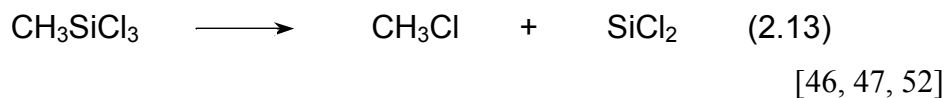
Die primären MTS-Zerfallsschritte sind Gegenstand gasphasenanalytischer und zahlreicher theoretischer Arbeiten. Die Gesamtheit der vorgeschlagenen Primärschritte entspricht den theoretisch denkbaren Reaktionen. Allen voran ist die einfache Si–C-Bindungsspaltung im MTS-Molekül (2.11) zu zitieren. [44–53]



Eine weitere radikalische Reaktion 2.12 wird mit der Abstraktion von Wasserstoff aus MTS vorgeschlagen. [47, 50, 52, 53] Der Si–Cl-Bindungsspaltung kommt aufgrund der ungünstigen energetischen Lage [54] keine Bedeutung zu.

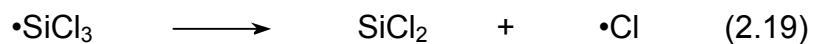


Neben diesen radikalischen Reaktionen werden weiterhin Reaktionen diskutiert, die direkt zu stabilen Species führen. Dazu gehören vor allem die Umsetzungen 2.13 bis 2.15.



Nachweise einiger entstandener Species wie $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{SiCl}_3$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{SiCl}_2$ konnten in Ausnahmefällen nur für $\cdot\text{SiCl}_3$ [49] erbracht werden. Für das Fortschreiten der MTS-Thermolyse wird dennoch ein Radikalkettenmechanismus diskutiert, dessen Reaktionen schließlich zu den

nachweisbaren stabilen Species führen. Beispielhaft seien hier nur die Reaktionen 2.16 bis 2.19 erwähnt. [45, 47, 48]



Neben Reaktion 2.19 wird die Bildung von SiCl_4 als weitere Reaktionsmöglichkeit für $\bullet\text{SiCl}_3$ angegeben. [45, 46, 48, 51]

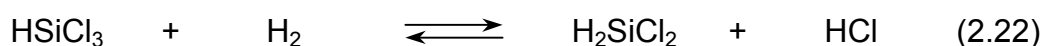


Grundlage dieser und weiterer vorgeschlagener radikalischer Reaktionsschritte bilden energetische Betrachtungen. Diese wiederum beruhen auf thermodynamischen Daten, die von Allendorf und Melius [54] 1993 mittels ab initio-Rechnungen für instabile Species erhalten wurden. Osterheld und Allendorf selbst [49] schlossen jedoch 1995 für die MTS-Thermolyse ohne Wasserstoffzusatz einen Radikalkettenmechanismus aus.

Die Behandlung der folgenden Reaktionsschritte bis hin zur Si-, C- und SiC-Abscheidung wird meist auf einem getrennten Silicium- und Kohlenstoffpfad diskutiert. Die vorgeschlagenen Gleichungen der Siliciumchemie sind praktisch identisch mit denen der Siliciumabscheidung aus Chlorsilanvorläufern. Nennenswert sind zunächst die ersten beiden Stufen der Chlorsilangleichgewichte² 2.21 und 2.22.



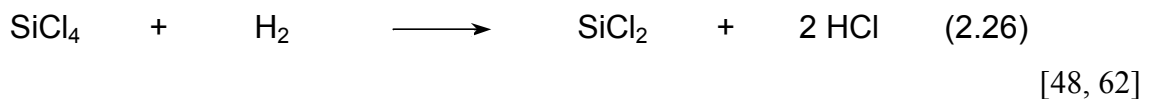
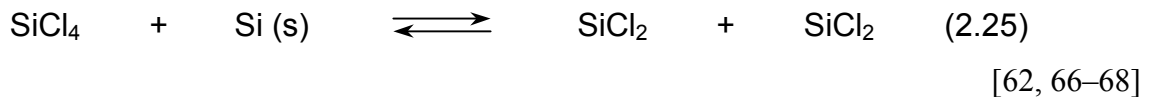
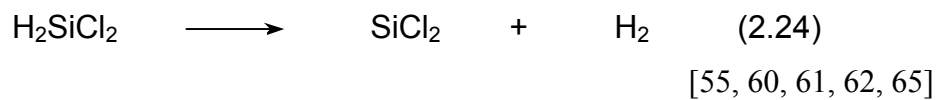
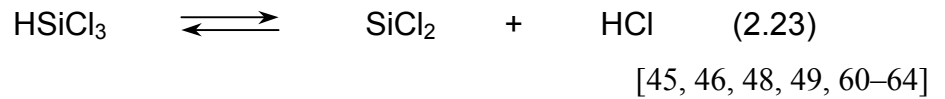
[46, 58–61]



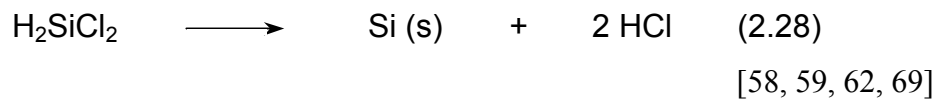
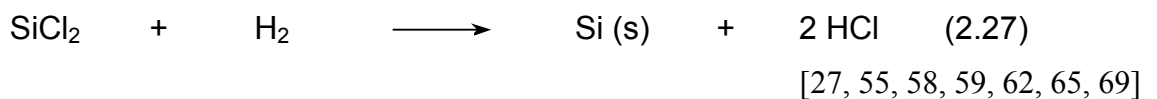
[58–61]

² Mit der Bezeichnung Gleichgewicht sowie der Verwendung des Doppelpfeiles in Reaktionsgleichungen wird häufig nicht konsequent umgegangen. Besonders auf CVD-Prozesse im offenen System ist dieser Begriff und das Symbol streng genommen nicht anwendbar. An dieser Stelle seien jedoch die Doppelpfeile im Sinne von Reaktionsrichtungspfeilen erlaubt, da sowohl die Hin- als auch die Rückreaktionen von Bedeutung sind.

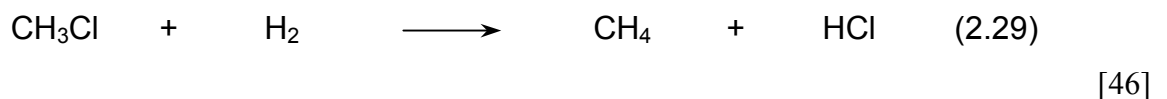
Große Bedeutung für die Gasphasenreaktionen und den Beginn der Siliciumabscheidung kommt dem SiCl_2 zu. Das SiCl_2 wird nach den folgenden Reaktionen 2.23 bis 2.26 gebildet oder verbraucht, wobei es in vielen Fällen nicht als Gasphasen-, sondern bereits als Oberflächen-species betrachtet wird.



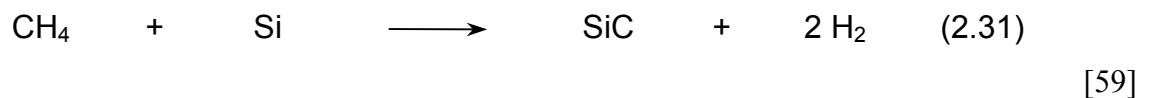
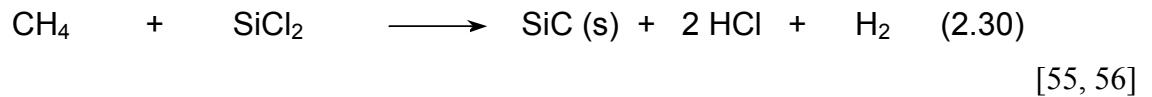
Eine Bildungsmöglichkeit von Silicium wird bereits mit Gleichung 2.25 beschrieben. Weitere Reaktionen, die zur Abscheidung führen, sind mit 2.27 und 2.28 gegeben. Die erstgenannte Reaktion wird dabei als wichtigste Quelle für Silicium favorisiert.



Der Weg des Kohlenstoffs wird im Allgemeinen nicht so detailliert dargestellt. Neben zahlreichen Gasphasenreaktionen mit Beteiligung des $\bullet\text{CH}_3$ ist nur Reaktion 2.29 erwähnenswert. Begründen läßt sich dies mit der Zahl nachgewiesener Species, die sich prinzipiell auf CH_4 und CH_3Cl beschränkt.



Mit Reaktion 2.29 wird der Gasphase das reaktive CH_3Cl entzogen und es verbleibt ausschließlich CH_4 als Kohlenstoffträger, das in den untersuchten Temperaturbereichen als stabil zu betrachten ist. Vorschläge zur Kohlenstoffabscheidung bzw. zur Bildung von SiC werden durch Reaktionen des CH_4 mit aktiven Oberflächenspecies gegeben. [50]



Einen grundsätzlich anderen Weg beschreiben Modelle, die bereits in der Gasphase die Bildung von Si–C-Bindungen in Form von höheren Carbosilanen vorschlagen. [46, 51] Aussagen zum Abscheidemechanismus der Carbosilane werden dabei ebensowenig getroffen wie der Nachweis dieser Species gelang.

Kinetische Aspekte stehen im Vordergrund weiterer Veröffentlichungen. Messungen der MTS-Zerfallsrate mittels online-MS [49, 56, 70] und Messungen der Abscheideraten an Substraten mittels Mikrowaage [55, 71] sind dabei die bevorzugten Analysemethoden. Die verwendeten mechanistischen Modelle sind meist sehr einfach gehalten und geben keine Auskunft über ablaufende Elementarreaktionen. Die zugrunde gelegten Reaktionen beschränken sich teilweise auf einen MTS-Zerfallsschritt, der einen Silicium- und einen Kohlenstoffträger erzeugt und je eine oder eine gemeinsame Reaktion der Elementträger zur Abscheidung. [72] Diese Modelle sind nur eingeschränkt anwendbar, da sie Nebeneffekte, wie das Ätzen von Silicium durch HCl [73] nicht berücksichtigen können.

2.2.4 CVD-Prozeßanalytik

Es kommt häufig vor, daß bereits eine simple Probe den Analytiker vor große Probleme stellt. Als Beispiel sei eine Kohlenstoffaser aufgeführt, die, um den Bezug zur CVD herzustellen, mit Pyrokohlenstoff beschichtet wurde. Eine Analyse von Schichtdicke und –struktur ist ohne den Einsatz aufwendiger Methoden wie REM bzw. TEM kaum zu bewältigen. Mit der entsprechenden Erfahrung kann dieses Problem inzwischen auch mit der Raman-Spektroskopie gelöst werden. [12]

Eine vollständige CVD-Prozeßanalytik ist hingegen nicht mit einem einzigen Verfahren zu bewältigen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Fragestellung aus dem akademischen Bereich mit dem Ziel den Prozeß vollständig beschreiben zu können oder aus dem technischen Bereich mit dem Wunsch nach einem perfekten Produkt kommt.

Eine prinzipielle Unterscheidung der Analysenverfahren läßt sich nach dem Ort der Messung vornehmen. Die Nähe zum Prozeß nimmt von den in situ- über die online- zu den offline-Methoden ab. Im folgenden sollen die wichtigsten Verfahren der Prozeßanalytik kurz erläutert werden.

IR-Spektroskopie

Bis zur Einführung der FT-Technik war die IR-Spektroskopie fast ausschließlich als offline-Methode anwendbar. Die Vielfalt möglicher Präparationstechniken sowie die qualitative und quantitative Aussagekraft bestätigen nach wie vor ihren Einsatz in der offline-Analytik. Neben der bereits in Abschnitt 2.2.2 erwähnten Transmissions- und Reflexionstechnik, deren Anwendung selbstverständlich nicht auf SiC begrenzt ist [74], werden ebenfalls die diffuse Reflexion und die abgeschwächte Totalreflexion verwendet.

Für die in situ-Gasphasenanalytik ist die IR-Spektroskopie eine der wenigen prädestinierten Methoden. [75, 76] Der Einsatz von IR-Strahlung als Sonde hat den Vorteil, daß das zu untersuchende System nicht beeinflußt wird. Apparativ einfacher ist die Messung der von der heißen Gasphase emittierten Strahlung. Die Auswertung der erhaltenen Spektren wird hier lediglich durch den fehlenden Untergrund erschwert. [48] Messungen in Transmission, wie sie auch in dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind aufwendiger, da sie auf eine Anpassung der Reaktorgeometrie angewiesen sind. Die Aufnahme der nötigen Untergrundspektren stellt hingegen kein Problem dar. Beide Techniken finden sowohl im akademischen [77–79], als auch im industriellen [48, 47, 80, 81] Bereich ihre Anwendung.

Auf die Besonderheiten bei der quantitativen Auswertung der in situ-Spektren wurde bereits eingegangen. Eine genauere Quantifizierung wird durch den Einsatz der IR-Spektroskopie als online-Methode erreicht. [76] Nachteil dieses Verfahrens ist der Informationsverlust, der durch die Abführung der Gasphase aus dem Reaktor mit anschließender Temperierung eintritt.

Eine indirekte Möglichkeit zur spektroskopischen Erfassung selbst reaktiver Gasphasenspecies bietet die Matrix-Isolation. Dabei wird der Gasstrom im Reaktor auf eine kalte (ca. 15 K) infrarotdurchlässige Platte gelenkt und kondensiert dort. Alle Gasphasenspecies werden somit hochverdünnt in die gleichzeitig kondensierende Trägergasmatrix (vorzugsweise Argon) eingebettet. Die erhaltenen Spektren sind meist frei von Überlagerungen, da die tiefe Temperatur zusammen mit den eingefrorenen Rotationsfreiheitsgraden zu einer Banden-Halbwertsbreite von nur 2 cm^{-1} führt. [82]

Gravimetrie

Die Gravimetrie findet ihre Anwendung nicht nur in der offline-Analytik, sondern läßt sich ebenso in situ zur Bestimmung von Abscheideraten einsetzen. Die in situ-Messungen sind auf die Grundlagenforschung beschränkt, da sie aufgrund der apparativen Anforderungen nicht mit industriellen Anlagen vereinbar sind. In einen senkrechten Reaktor wird dabei eine definierte Probe eingebracht, die eleganterweise über eine Magnetkupplung mit einer über dem Reaktor angeordneten Mikrowaage verbunden ist. [56] Unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Größen wie Auftrieb und Anströmung, sowie Abscheidungen an der Probenhalterung lassen sich Massenänderungen der Probe in Abhängigkeit von der Zeit genau erfassen. Kinetische Aussagen zur Abscheidung werden anhand eines Modells zum Mechanismus nach Bestimmung der Schichtzusammensetzung getroffen. [55, 71, 83–85]

Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist um Größenordnungen empfindlicher als die IR-Spektroskopie und liefert ebenfalls qualitative und quantitative Informationen der Probe. Die gasförmige Probe wird dem Vakuumsystem des Massenspektrometers über eine Kapillare zugeführt, ionisiert und anschließend durch einen Quadrupol-, Flugzeit- oder Sektorfeldanalysator nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis registriert. Je nach Energie der Ionisierung werden Molekülfragmente erzeugt, deren Verteilung eine Identifizierung des Moleküls ermöglicht.

Die freie Wahl der Position der Kapillare zum Massenspektrometer erlaubt eine ortsaufgelöste Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung. Der Nachweis instabiler Species ist ebenfalls möglich, sofern ihre Lebensdauer groß genug ist, die Ionenquelle zu erreichen. Trotz der Nähe zum Prozeß bleibt die Massenspektrometrie eine online-Methode.

Massenspektrometrische Untersuchungen von CVD-Prozessen bilden z. B. die Grundlage mechanistischer Betrachtungen zum System MTS/SiC. [49, 50, 70]

Gaschromatographie

Die Gaschromatographie läßt sich über eine entsprechende Kopplung an eine CVD-Anlage ebenfalls als online-Methode zur CVD-Prozeßanalytik stabiler Gasphasenspecies einsetzen. [46, 73, 86] Die Nachweisgrenzen sind abhängig vom verwendeten Detektor, liegen aber deutlich unter denen der IR-Spektroskopie. Das Gasgemisch wird auf einer Säule getrennt und einem Detektor zugeführt. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgt über einen Vergleich der Retentionszeiten und erfordert somit bereits für die qualitative Analyse eine Kalibrierung. Wird als Detektor ein Massenspektrometer verwendet, kann auf diesen Schritt verzichtet werden.

Partiell werden weitere in situ Verfahren erwähnt. Dabei handelt es sich um

- die Laserstreuung zur Schichtdickenbestimmung [87],
- die Fluoreszenzspektroskopie zur Gasphasenanalyse [88] und
- CARS (coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) ebenfalls zur Gasphasenanalyse [45].

Die vollständige Beschreibung eines CVD-Prozesses ist mit den bisher genannten in situ- und online-Methoden nicht möglich. Das entstandene Produkt muß dazu ebenfalls charakterisiert werden. Einer Klärung bedürfen dabei nicht nur die einfachen Fragen nach Schichtdicke, Elementzusammensetzung, chemischen und mechanischen Eigenschaften. Je nach Anwendung sind zusätzlich die Kristallinität, Phasenzusammensetzung, Homogenität und optische Eigenschaften zu bestimmen.

Prinzipiell könnte hier das ganze Spektrum festkörperanalytischer Methoden zum Einsatz kommen. Die folgende Darstellung beschränkt sich jedoch auf die Verfahren, die für die CVD-Produktanalytik eine gewisse Bedeutung erlangt haben.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

An erster Stelle ist die Rasterelektronenmikroskopie zu nennen. REM-Bilder sind Gegenstand vieler Veröffentlichungen, die einen Bezug zur abgeschiedenen Schicht herstellen. Voraussetzung für die Anwendung der REM ist eine ausreichende Leitfähigkeit der Probe, deren Fehlen jedoch durch Bedampfung mit einem leitfähigen Material ausgeglichen werden kann. Die Größe der Probe ist durch die notwendige Schleuse zum Vakuumsystem begrenzt. Neben der Bestimmung der Schichtdicke lassen sich mit Hilfe der REM vor allem Aussagen zur Morphologie der Schicht gewinnen. [72, 89, 90]

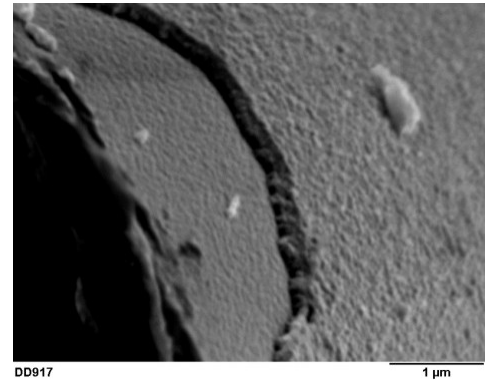


Abbildung 2.8: REM-Bild einer C-Faser mit BN-SiC-Doppelschicht [123]

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Dank der hohen Auflösung ist die TEM sogar in der Lage, Gitterebenen abzubilden. Größe und Orientierung einzelner Kristallite lassen sich somit bestimmen. Die TEM liefert ebenfalls Informationen über die Interfaceschicht, dem Übergang von Substrat zu Schicht.

Die aufwendige Probenpräparation, bei der Dünnschnitte vom Bruchteil eines μm anzufertigen sind, verhindert den Einsatz der TEM im Gegensatz zur REM als Routineverfahren.

Bestimmung der Schichtzusammensetzung

Eines der Verfahren, das detaillierte Aussagen zur Schichtzusammensetzung oder Elementverteilung liefert, ist die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA). Die Anforderungen an die Probe sind dabei mit denen der REM identisch.

Wichtige Informationen zur Kristallstruktur lassen sich mit der Röntgendiffraktometrie erhalten. Amorphe und nanokristalline Schichten sind so jedoch nicht zu erfassen. Die Bestimmung der Kristallstruktur kleiner Kristallite ist durch den Einsatz der Elektronenbeugung möglich.

Neben der angesprochenen IR-Spektroskopie soll von den spektroskopischen Methoden nur noch die Raman-Spektroskopie erwähnt werden. Mit geringstem Aufwand bei der Probenpräparation kann mit ihrer Hilfe nicht nur die Zusammensetzung der Schicht aus chemischer Sicht bestimmt, sondern auch die Kristallstruktur und Kristallitgröße abgeschätzt werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Die Laborversuchsanlage

3.1.1 FTIR-Spektrometer

Ein FTIR-Spektrometer IFS 48 der Firma BRUKER wurde für die in situ-IR-spektroskopischen Messungen eingesetzt. Der Probenraum dieses Spektrometertyps ist zwar relativ groß, bot aber für den geplanten CVD-Modellreaktor nicht genügend Platz. Vor allem die fehlende gasdichte Trennung des Probenraumes vom Spektrometerinneren konnte im Havariefall zu einer Beschädigung des Spektrometers führen. Deshalb wurde für die Messungen ein externer Probenraum für die Unterbringung der CVD-Reaktoren konstruiert. Dieser wurde mit wasser- und kohlendioxidfreier Luft gespült, so daß die beiden infrarotaktiven Gase einen konstant niedrigen Gehalt im gesamten Strahlengang hatten. Auch weitere Einbauten für die Erfassung von Spektren in Reflexion konnten installiert werden. Eine Kühlung des gesamten Probenraumes ermöglichte Messungen über längere Zeiträume, ohne daß es zu einem Wärmestau kam. Die Infrarotstrahlung, welche nach dem Interferometer durch ein zuschaltbares Spiegelsystem aus dem Spektrometer geführt wurde, durchquerte als Parallelstrahl den externen Probenraum. Ein zusätzlicher DTGS-Detektor wurde zur Signalerfassung am anderen Ende des Probenraumes installiert.

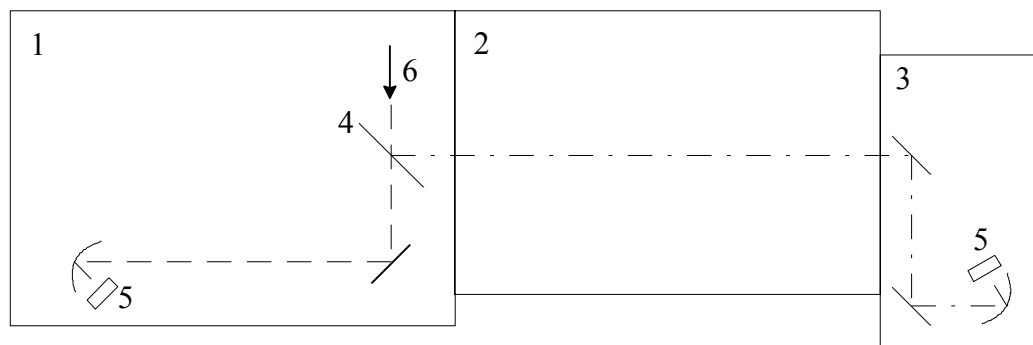


Abbildung 3.1: Vereinfachte Darstellung der verwendeten Meßanordnung (Draufsicht)

- | | | | |
|---|-----------------------|---|--------------------------------------|
| 1 | BRUKER IFS 48 | 2 | externer Probenraum |
| 3 | externer Detektorraum | 4 | Spiegelsystem der Auskoppelanordnung |
| 5 | DTGS-Detektoren | 6 | IR-Strahl vom Interferometer |

Durch diese Zusatzeinrichtungen war zudem die Nutzung des Standardprobenraumes für Routinemessungen garantiert, ohne weitere Umbauten vornehmen zu müssen.

Der ursprünglich als Nachteil empfundene Parallelstrahl im externen Probenraum erwies sich als vorteilhaft für die Messungen in Reflexion. Hier konnte mit ebenen Spiegeln gearbeitet werden, ohne daß die Verlängerung des Strahlenganges zu Intensitätsverlusten führte.

Alle Messungen der CVD-Gasphase erfolgten mit der bestmöglichen Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Eine Übersicht der weiteren Parameter ist in Tabelle 3.1 angegeben.

Spektralbereich	4000 – 400 cm^{-1}
Ordinate	Absorption
Auflösung	$0,5 \text{ cm}^{-1}$
Scans	16
Phasenkorrektur	Mertz
Apodisation	Norton-Beer weak
Zerofilling	2

Tabelle 3.1: Verwendete Parameter des FTIR-Spektrometers

Die Aufnahme der Untergrundspektren erfolgte direkt vor jedem durchzuführenden Experiment. Der CVD-Modellreaktor wurde dazu bereits temperiert und mit dem Trägergasstrom ohne Precursor gespült. Somit konnten Störungen der Spektren durch den Reaktor selbst ausgeschlossen werden.

3.1.2 Aufbau und Funktion der Versuchsanlage

Die verwendete Versuchsanlage ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Sie sollte technische CVD-Prozesse bei Normaldruck möglichst exakt nachbilden können und zudem für in situ-IR-spektroskopische Untersuchungen geeignet sein. Neben der Anpassung des Spektrometers und dem Entwurf spezieller Modellreaktoren (siehe Abschnitt 3.1.3) war eine flexible Gasversorgung notwendig. Sie mußte Standardversuchsreihen der MTS-Thermolyse ermöglichen, aber auch für Thermolysen auftretender Zwischenprodukte zur Verfügung stehen.

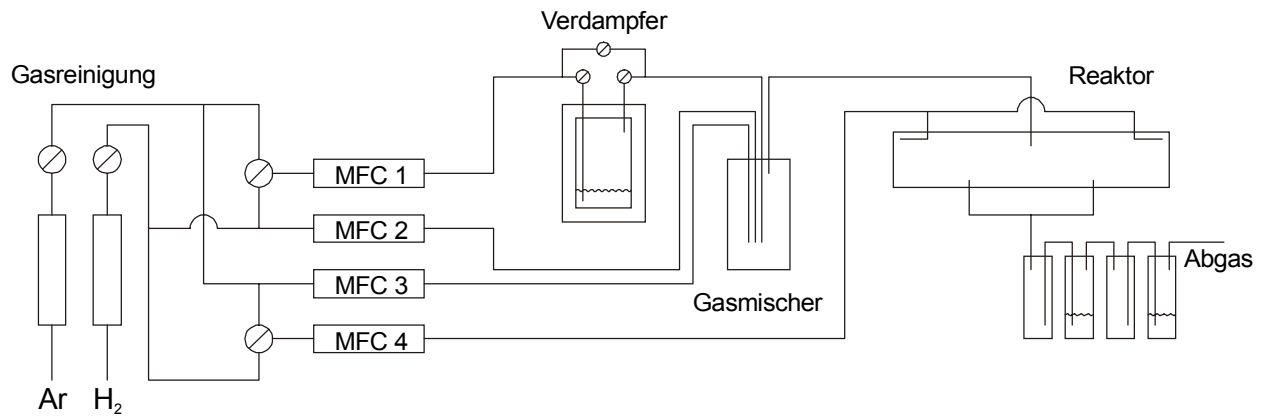


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage

Für die Versuchsreihen wurden die Gase Argon und Wasserstoff bzw. Deuterium verwendet, welche in Druckgasflaschen zur Verfügung standen. Die eingesetzten Gasreinigungspatronen senkten den Gehalt der störenden Verunreinigungen Sauerstoff und Wasserdampf. Über Dreiwegehähne, Mass Flow Controller (MFC) und den an MFC 1 angeschlossenen Verdampfer konnten alle gewünschten Eduktgaszusammensetzungen bei einem konstanten Gesamtvolumenstrom eingestellt werden. Der MFC 4 regelte die Fensterspülung für den CVD-Modellreaktor.

Der thermostatierte Verdampfer wurde mit einem Bypass ausgestattet. Es war somit möglich, die Volumenströme einzustellen, ohne das Schleppgas mit dem Precursor zu beaufschlagen. Dies war von besonderem Interesse für die Messung der Untergrundspektren kurz vor den in situ-Spektren. Der Stoffmengenstrom des Precursors wurde über die Temperatur des Verdampfers und den Schleppgasstrom nach Gleichung 3.1 eingestellt.

$$\dot{n}_{\text{Precursor}}(T) = p_{\text{Precursor}}(T) \dot{v}_{\text{Schleppgas}} / R \cdot T \quad (3.1)$$

Nach Einstellung der Temperaturen und Gasströme ohne Precursor erfolgte die Messung der Untergrundspektren, welche sofort überprüft wurden, um mögliche Fehler der Anlage bzw. des Spektrometers auszuschließen.

Nach dem Zuschalten des Precursors wurden permanent Spektren registriert. Die Einstellung des stationären Zustandes konnte somit verfolgt werden. Mindestens 6 identische Spektren mit jeweils 16 Scans wurden gemessen, bevor der Precursor wieder abgeschaltet wurde. Nach einer Mittelwertbildung zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erfolgte die Auswertung der Spektren.

Der durch entstehendes HCl stark saure Abgasstrom wurde zur Neutralisierung durch Natronlauge geleitet. Eine vorgeschaltete Waschflasche mit Silikonöl verhinderte das Zurückdiffundieren von Wasser aus der Natronlauge.

3.1.3 Eingesetzte Stoffe

Neben den bereits genannten Gasen Argon und Wasserstoff (Deuterium) wurden zahlreiche Verbindungen als Precursor bzw. als Referenzsubstanz eingesetzt. Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht der verwendeten Stoffe. Die für Argon, Wasserstoff und Deuterium tabellierten Reinheiten wurden durch die Gasreinigung nochmals erhöht. Der Sauerstoffgehalt konnte auf <0,1 ppm und der Wassergehalt auf <0,5 ppm gesenkt werden.³

Stoff		Reinheitsangabe
Argon	Ar	5.0
Wasserstoff	H ₂	5.0
Deuterium	D ₂	3.0
Methylchlorid	CH ₃ Cl	3.0
Dichlorsilan	H ₂ SiCl ₂	k. A.
Methan	CH ₄	5.0
Chlorwasserstoff	HCl	2.8
Trichlorsilan	HSiCl ₃	>99,5%
Tetrachlorsilan	SiCl ₄	>99,5%
Hexachlordisilan	Si ₂ Cl ₆	>99,5%
Methyltrichlorsilan	CH ₃ SiCl ₃	>99,8%

Tabelle 3.2: Eingesetzte Stoffe und deren Reinheit

³ Angaben der Messer-Grießheim GmbH zu den eingesetzten Filterpatronen.

3.1.4 Verwendete Reaktoren

In dieser Arbeit sollten vor allem die homogenen Gasphasenreaktionen der MTS-Thermolyse zur Abscheidung von SiC untersucht werden. Eine vollständige Klärung der Abscheideprozesse ist jedoch nur unter Beachtung der anschließenden Reaktionen auf der Substratoberfläche möglich. Folgende zwei Reaktoren wurden zu diesem Zweck konstruiert.

Der Transmissionsreaktor

Reaktoren, die eine in situ-Untersuchung von Prozessen ermöglichen sollen, müssen sowohl auf die durchzuführenden Reaktionen, als auch auf die eingesetzte Analytik abgestimmt werden. Die MTS-Thermolyse läßt sich bei Normaldruck ab etwa 550 °C beobachten. [73] Zur gewünschten SiC-Abscheidung sind allerdings Temperaturen bis 1000 °C notwendig. Die Beschichtung von Fasermaterial wird am Lehrstuhl erfolgreich in horizontalen Heißwandreaktoren durchgeführt. [33, 35, 91, 92] Dieser Reaktortyp wurde für die in situ-Untersuchungen nachempfunden. Der verwendete Reaktor für die Untersuchung der homogenen Gasphasenreaktionen ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Ein Quarzglasrohr mit den entsprechenden Gasanschlüssen bildete

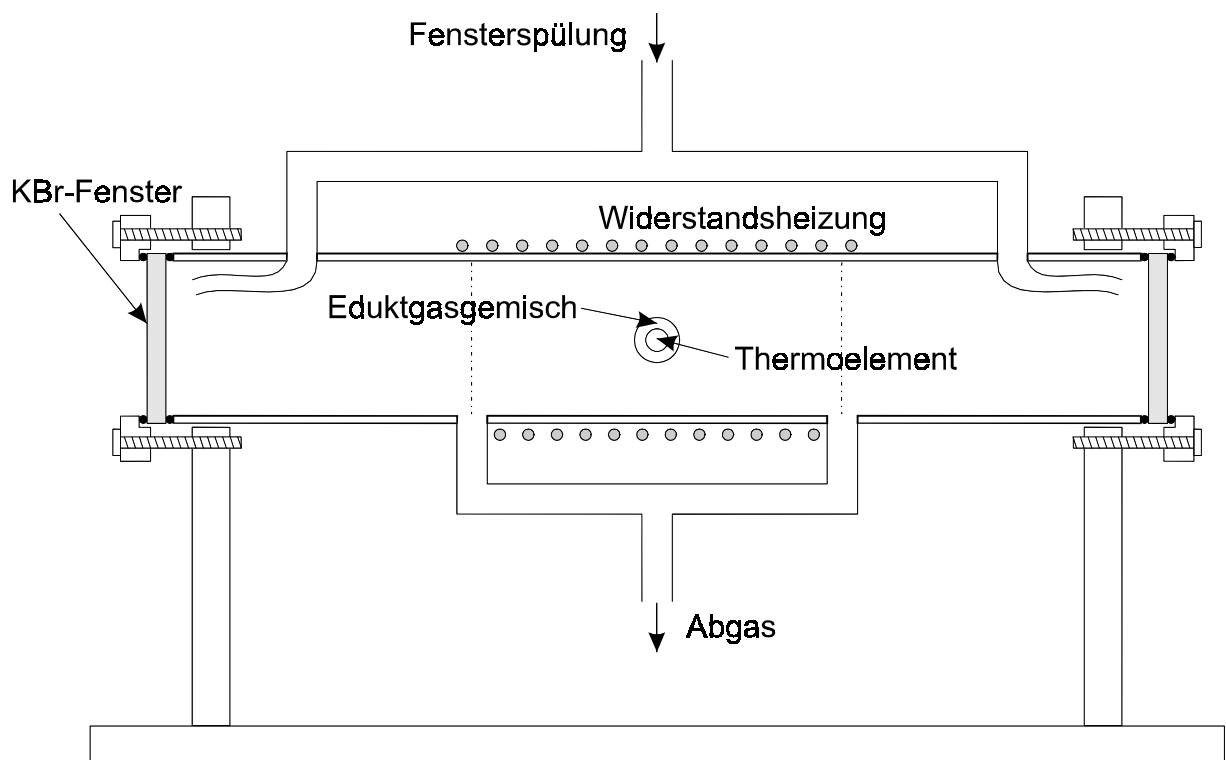


Abbildung 3.3: Darstellung des verwendeten Reaktors zur CVD-Gasphasenanalytik (Maßstab 1:2)

den Grundkörper des Reaktors. Die Spirale der Widerstandsheizung aus Kantal-1200-Draht wurde direkt auf die Reaktorwand aufgebracht. Zur Temperaturüberwachung diente ein Thermoelement im Zentrum des Reaktors. An den Seiten wurden zwei KBr-Fenster installiert, um eine in situ-infrarotspektroskopische Beobachtung der Reaktionsgasphase im gesamten mittleren Infrarotbereich zu ermöglichen. Die Abdichtung zum Quarzglasrohr erfolgte mittels Viton O-Ringen. Durch das Fenster- und Dichtungsmaterial war für die Seiten des Reaktors ein Temperaturlimit von 250 °C gegeben. Eine konstante Temperatur im gesamten Reaktor war damit nicht möglich.

Abbildung 3.4 zeigt das Temperaturprofil des Reaktors bei verschiedenen Heizleistungen. Diese wurden so gewählt, daß am vorgesehenen Meßpunkt die in der Legende angegebenen Temperaturen erreicht wurden. Die Messung erfolgte mit Hilfe eines Thermoelements, welches entlang der optischen Achse durch den Reaktor geführt wurde. Dabei waren die Gasströme wie bei den späteren Versuchen eingestellt. Die leichte Absenkung im Zentrum des Reaktors ist auf das Einströmen des kalten Eduktgases zurückzuführen.

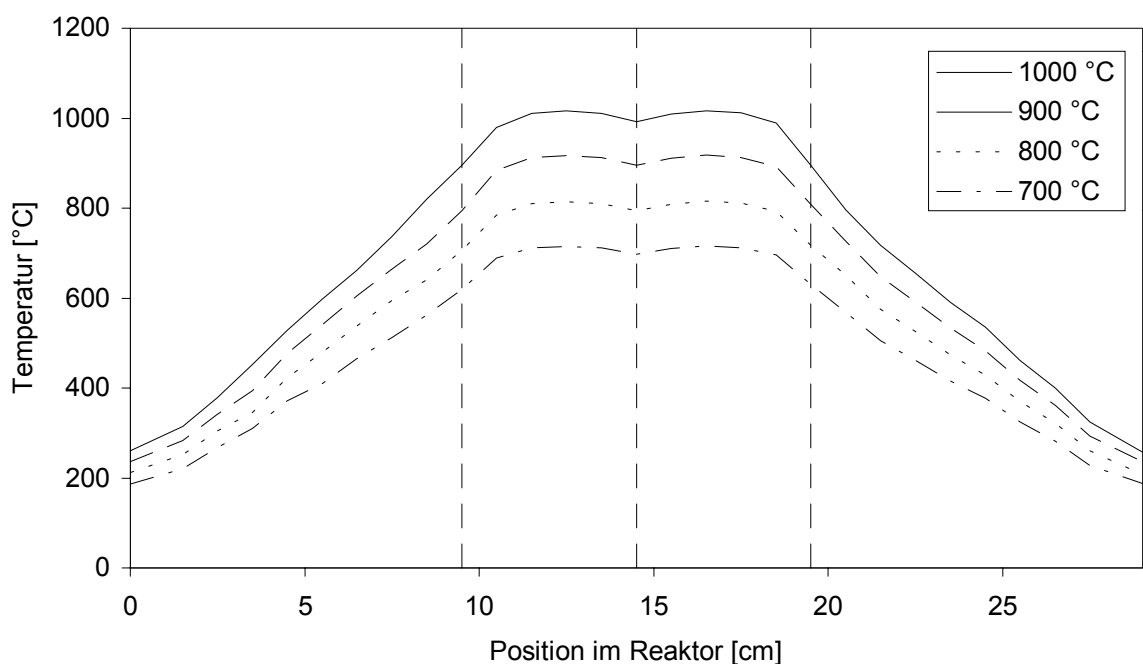


Abbildung 3.4: Temperaturprofil des CVD-Modellreaktors

Die Einstellung der Strömungsverhältnisse im Reaktor erlaubte zum einen die Schaffung einer weitgehend temperaturkonstanten Reaktionszone in der Mitte des Reaktors und zum anderen ein Temperaturgefälle zu den KBr-Fenstern ohne nennenswerten Einfluß auf die Reaktion. Die Zuführung des Eduktgasgemisches erfolgte direkt in das Zentrum der heißen Zone, die durch die Anordnung der Widerstandsheizung bestimmt war. Die Fensterspülung mit Argon bzw.

Wasserstoff war direkt auf die KBr-Fenster gerichtet und bot Schutz vor Überhitzung und zu starker Beschichtung. Die Reaktionsgase und das Gas der Fensterspülung strömten aufeinander zu und verließen am Rand der heißen Zone gemeinsam den Reaktor. Somit gelang eine hinreichende Beschränkung der ablaufenden Reaktionen auf die heiße Zone des Reaktors.

Der Reflexionsreaktor

Neben der weitgreifenden Analyse der homogenen Gasphasenreaktionen sollten auch Oberflächenspecies, die schließlich zur Schichtbildung führen, nachgewiesen werden.

Es wurde ein zweiter Reaktor entwickelt, der bis auf die gewinkelte Bauweise dem geraden Transmissionsreaktor glich (siehe Abbildung 3.3). Der Reflexionsreaktor war so konstruiert, daß er ein Substrat aufnehmen konnte, an dem der eintretende Infrarotstrahl reflektiert wurde. Durch Wahl eines entsprechenden Substratmaterials konnte somit die in situ-Reflexionsabsorptionsspektroskopie betrieben werden.

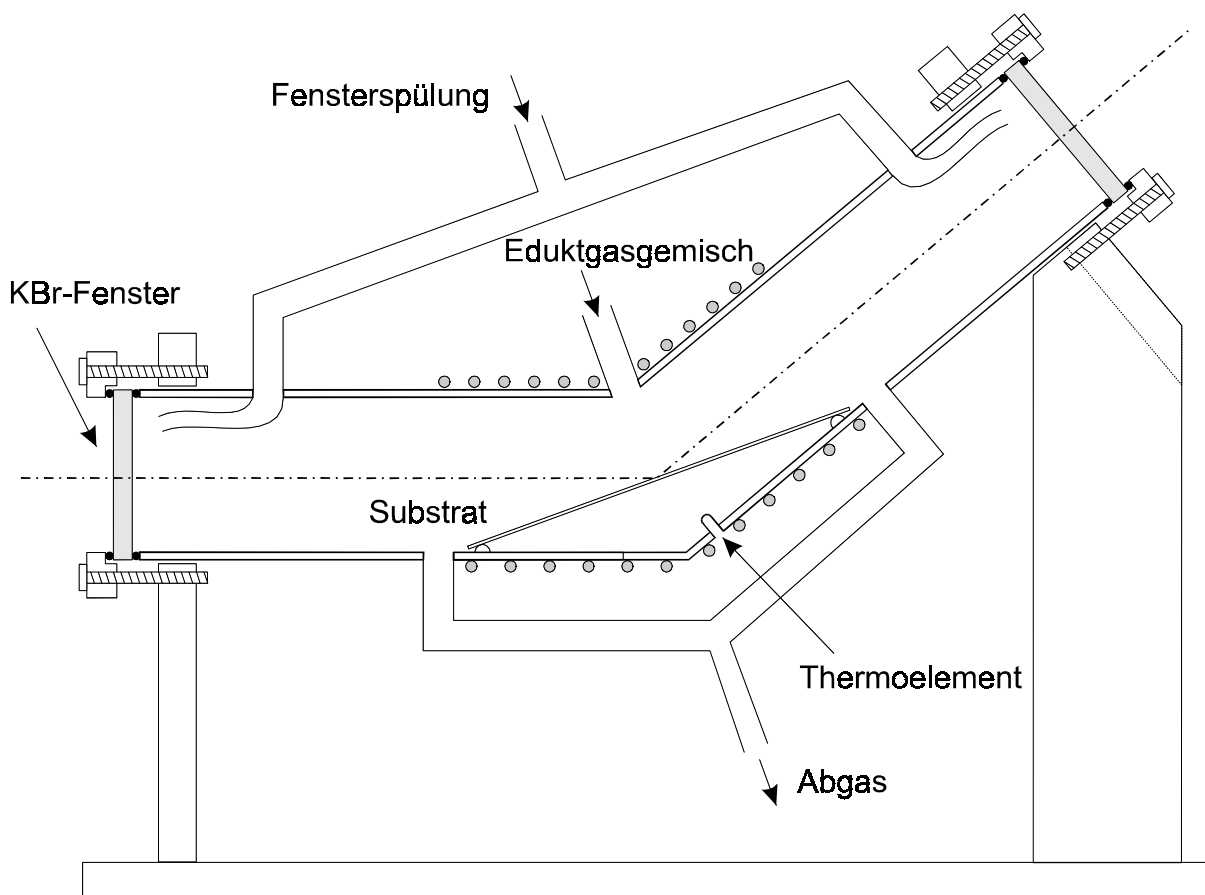


Abbildung 3.5: Darstellung des verwendeten Reaktors für die Reflexionsabsorptionsspektroskopie (Maßstab 1:2)

Nach Versuchen mit metallischen Substraten wurde auf Siliciumwafer zurückgegriffen, denn bei hohen Temperaturen korrodierte das Metall (Edelstahl) in der aggressiven Gasphase bevor eine Schichtbildung erfolgen konnte.

Die Zuführung des Eduktgasgemisches erfolgte von oben und war direkt auf das Zentrum des Substrates gerichtet. Die Schichtbildung verlief somit inhomogen von der Mitte des Substrates nach außen. Dieser Effekt wirkte sich vorteilhaft aus, da somit Messungen über längere Zeit realisiert werden konnten, ohne daß die Reflektivität des Substrates zu gering wurde.

Eine schräg liegende Substratanordnung wurde aus zwei Gründen gewählt. Zum einen war das Einbringen des Substrates in den Reaktor sehr einfach, da es keinerlei Halterung bedurfte. Zweitens konnte der optische Weg durch vorhandene Stellschrauben in der Grundplatte der Reaktorhalterung sehr gut eingestellt werden. Die beiden zusätzlichen Spiegel im externen Probenraum zur Rückführung des Infrarotstrahles in die optische Achse konnten somit nach einmaliger Justierung unverändert bleiben.

3.2 Durchgeführte Versuche

3.2.1 Referenzspektren

Die Aufnahme von Referenzspektren erfolgte ausnahmslos mit Hilfe des bereits beschriebenen Transmissionsreaktors. Dabei wurde je nach Aggregatzustand der Referenzsubstanz mit einem weiteren Verdampfer oder bei gasförmigen Verbindungen direkt über einen MFC dosiert. Der positive oder negative Nachweis vorausgesagter instabiler Species wie zum Beispiel das Methylradikal kann nur geführt werden, wenn selbst von bekannten, gut untersuchten Verbindungen wie Methan exakte Referenzspektren zur Verfügung stehen. Deshalb wurden von folgenden Verbindungen Spektren aufgenommen, welche mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung eine bestmögliche Auswertung der Thermolyseexperimente ermöglichten.

Verbindung	Bemerkung
H ₂ SiCl ₂ , Si ₂ Cl ₆	Raumtemperatur
CH ₃ SiCl ₃	
CH ₃ Cl, SiCl ₄ , HCl	Temperaturabhängig
CH ₄ , HSiCl ₃	Temperatur- und konzentrationsabhängig

Tabelle 3.3: Verbindungen, von denen Referenzspektren aufgenommen wurden

3.2.2 Thermolysen von MTS

Die umfangreichsten experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden zur Thermolyse von MTS unter praxisnahen Bedingungen durchgeführt. Diese bildeten die Basis zur Aufstellung eines Mechanismus der homogenen Gasphasenreaktionen. Die qualitative Zusammensetzung der Reaktionsgasphase sowie die relative Änderung der Konzentrationen auftretender Species wurden in Abhängigkeit der in Tabelle 3.4 zusammengestellten Parameter bestimmt.

Es wurde stets der stationäre Zustand im Strömungsreaktor untersucht. Als Fensterspülgas kam meist Argon zum Einsatz, nur für die Thermolyseversuche in Wasserstoffatmosphäre wurde auch Wasserstoff zur Fensterspülung verwendet.

Die mittleren Verweilzeiten in der Reaktionszone des Reaktors lassen sich auf 31 s bei 800 °C bzw. 27 s bei 1000 °C abschätzen. Da eine gewisse Vermischung des Reaktionsgases mit dem Spülgas unumgänglich ist, liegen die wahren Verweilzeiten im Reaktor höher.

Temperatur	800 – 1000 °C (in 50 K – Schritten)
Druck	Normaldruck
Eduktgaszusammensetzung	α ($[H_2] / [MTS]$) = 0; 6; 10; 15; 20 β ($[Ar] / [MTS]$) = 0; 6; 10; 15; 20
Gesamtvolumenstrom	5 l/h (Standardbedingungen)
Fensterspülung	5 l/h (Standardbedingungen)

Tabelle 3.4: Parameter der MTS-Thermolysen

3.2.3 Thermolysen auftretender Species

Informationen über einzelne Schritte der Thermolyse von MTS lassen sich durch den Einsatz nachgewiesener Zwischenprodukte als Edukt gewinnen. Die Mechanismen von Folge- und Parallelreaktionen sind so, losgelöst vom Gesamtsystem, besser zu erfassen. So wurden Thermolysen von $HSiCl_3$, $SiCl_4$, CH_4 und CH_3Cl in Argon teilweise mit Wasserstoffzusatz durchgeführt.

Auch Mischungen dieser Edukte wie $SiCl_4$ mit CH_4 , $SiCl_4$ mit CH_3Cl und $HSiCl_3$ mit CH_4 wurden thermolysiert, um mögliche Rekombinationen von kohlenstoff- und siliciumhaltigen Species nachzuweisen oder auszuschließen.

3.2.4 Thermolysen in Deuteriumatmosphäre

Die Isotopenmarkierung ist eine gebräuchliche Methode zur exakten Aufklärung einzelner Reaktionsschritte. Insbesondere der Austausch von Wasserstoff durch Deuterium erschien erfolgversprechend. Neben der Verfügbarkeit stand hier vor allem die gute infrarotspektroskopische Unterscheidbarkeit der markierten Species im Vordergrund.

Deshalb wurde für die Thermolyseexperimente mit MTS, CH_3Cl , CH_4 , $HSiCl_3$ und HCl statt Wasserstoff Deuterium dem Eduktgasgemisch zugefügt. Bei höheren Temperaturen mußte mit Isotopenaustauschreaktionen gerechnet werden, welche zunächst bei CH_4 und HCl untersucht wurden. Im Unterschied zu den bisher durchgeführten Experimenten wurde gezielt bei niedrigeren Temperaturen begonnen, um Startreaktionen besser identifizieren zu können.

3.2.5 In situ-Reflexionsspektroskopie

Das Auftreten aktiver Oberflächenspecies wurde mit Hilfe der in situ-Reflexionsabsorptionspektroskopie untersucht. Als reflektierende Substrate kamen Edelstahl und Siliciumwafer zum Einsatz. Mit Edelstahl als Substrat wurden Messungen mit s- und p-polarisierter IR-Strahlung durchgeführt. Differenzspektren der beiden Polarisations Ebenen sollten Aufschluß über die Schichtzusammensetzung geben, denn die Gasphase wird unabhängig von der Polarisation erfaßt. Bei Silicium waren nur Messungen mit s- bzw. unpolarisierter IR-Strahlung möglich, da durch die Nähe zum Brewsterwinkel die p-polarisierte Strahlung praktisch nicht reflektiert wurde. Hier konnten Spektren der Oberfläche durch schnellen Abzug der reaktiven Gasphase und Spülung mit Argon erhalten werden.

Weitere Parameter dieser Experimente sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt.

Temperatur	850 – 1000 °C
Druck	Normaldruck
Eduktgaszusammensetzung	$\alpha ([\text{H}_2] / [\text{MTS}]) = 10; 20$ $\beta ([\text{Ar}] / [\text{MTS}]) = 20$
Gesamtvolumenstrom	10 l/h (Standardbedingungen)
Fensterspülung	10 l/h (Standardbedingungen)

Tabelle 3.5: Parameter der MTS-Thermolysen zum Nachweis auftretender Oberflächenspecies

3.3 Auswertung aufgenommenener Spektren

Die Extinktion zur Auswertung heranzuziehen erschien nicht sinnvoll. Erstens bestehen die Banden häufig aus einzelnen, überlagerten Übergängen verschiedener Rotationszustände, deren Intensität temperaturabhängig ist. Zweitens nimmt der Fehler der Extinktion ab einem Wert von 2 stark zu, da die Schwächung der eingestrahlten Intensität auf ein Hundertstel in Zusammenhang mit dem Rauschen an die Grenzen des verwendeten Spektrometers stößt.

Die Verwendung der integralen Absorption zur Quantifizierung der Banden wurde zur Auswertung favorisiert. Die größere Anzahl manuell einzustellender Integrationsparameter im Vergleich zur Bestimmung der Extinktion erlaubte auch eine Trennung teilweise überlagerter Banden. Die Integrationsgrenzen, Basislinienpunkte und –funktionen wurden für die einzelnen Species durch vergleichende Betrachtungen der Spektren der MTS-Thermolyse und der Referenzspektren festgelegt. Teilweise konnte die Auswertung nicht an einer gesamten Bande durchgeführt werden, sondern es mußte auf einzelne Teilbanden, wie einen R-Zweig zurückgegriffen werden. In der folgenden Tabelle sind die Integrationsparameter der erfaßten Species zusammengestellt.

Species	Schwingung	Erfassung von	Integrationsgrenzen / cm^{-1}
MTS	ν_3	ganze Bande	758,0 – 697,6
CH_4	ν_3	Q-Zweig	3020,0 – 2991,3
HCl	ν_1	P7	2753,2 – 2748,1
SiCl_4	$\nu_1 + \nu_4$	ganze Bande	663,0 – 629,0
HSiCl_3	ν_1	R-Zweig	2286,3 – 2261,9
H_2SiCl_2	ν_8	ganze Bande	889,4 – 853,9

Tabelle 3.6: Integrationsparameter zur Auswertung der Thermolyseexperimente

Die so ermittelten Werte der integralen Absorptionen wurden nach [93] mit dem Faktor (T/T_0) temperaturkorrigiert. Diese Korrektur wird in Abschnitt 4.1.3 ausführlich diskutiert. Für die vergleichenden Betrachtungen erfolgte weiterhin eine Anpassung an die Ausgangsstoffmenge von MTS durch den Faktor $(\alpha + \beta + 1)$. Die resultierenden Werte werden im folgenden normierte Intensitäten genannt.

4 Ergebnisse

4.1 Referenzspektren

Die Zuordnung auftretender Banden erfolgte in früheren Arbeiten meist durch Vergleich mit Literaturwerten. [94, 95] Eine kritische Betrachtung der gefundenen Werte erwies sich als zwingend notwendig, da es sich besonders für schwer handhabbare Verbindungen häufig nur um berechnete Werte handelt. Weiterhin ist zu beachten, in welchem Aggregatzustand sich die Probe befand, denn die gefundenen Wellenzahlen flüssiger, fester oder matrixisolierter Spezies lassen sich nicht auf Gasphasenspektren übertragen. In Tabelle 4.1 sind Literaturangaben der Schwingungswellenzahlen einiger Chlorsilane zusammengefaßt. Eine eindeutige Zuordnung der Banden von Gemischen dieser Verbindungen ist anhand dieser Daten nur eingeschränkt möglich. Einige Daten sind zwar zuverlässig, doch das Fehlen von Angaben zu Intensitäten und Bandenformen macht auch hier die Aufnahme eigener Referenzspektren nötig.

Verbindung	Schwingung	Literaturdaten der Wellenzahlen ⁴			
SiH ₄	ν_a Si–H	2189	2189,1	2163,6	2188,6
	δ Si–H	[96] _g	913,3 [97] _g	909,9 [98]	910,5 [99] _g
H ₃ SiCl	ν Si–Cl	551	551	537,5	
	ν_a Si–H ₃	2195 [96] _g	2211 [97] _g	2206,3 [98]	2212,2 [99] _g
H ₂ SiCl ₂	ν_a Si–H ₂	2237	2237	2248,7	2236,5
	ν_s Si–H ₂	2224 [96] _{fl}	2224 [97] _g	2238,6 [98]	[99] _g
	ν_s Si–Cl ₂	520	527	522,5	
HSiCl ₃	ν Si–H	2258	2261	2278,2	2260,4
	ν_a Si–Cl ₃	587 [96] _{fl}	600 [97] _g	593,6 [98]	598 [100] _g
	δ Si–H		811	807,5	806,8
SiCl ₄	ν_a Si–Cl	616 [96] _{fl}	620 [97] _g	612,1 [98]	
Si ₂ Cl ₆	ν_a Si–Cl ₃	604		615	604
	ν_s Si–Cl ₃	460 [96] _{fl}		464 [101] _g	460 [101] _{fl}

Tabelle 4.1: Literaturwerte von Wellenzahlen einiger Chlorsilane

⁴ Die Indizes der Literaturangaben bezeichnen den Aggregatzustand bei der Messung

Die Formen der auftretenden Absorptionsbanden sind neben den Symmetrieeigenschaften der Moleküle auch stark vom Auflösungsvermögen des Spektrometers abhängig. Die experimentell vorgegebene maximale Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ist nicht ausreichend, um alle Rotationsfeinstrukturen zu trennen. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Referenzspektren auftretender bzw. vermuteter Spezies wurden stets unter gleichen Bedingungen gemessen und ermöglichen somit eine eindeutige Zuordnung der gefundenen Banden.

4.1.1 Referenzspektren bei Raumtemperatur

Das IR-Spektrum von H_2SiCl_2

Das H_2SiCl_2 -Molekül ist mit der Symmetrie C_{2v} ein asymmetrischer Rotator. In Abbildung 4.1 sind die 9 Normalschwingungen des H_2SiCl_2 dargestellt. Entartungen treten hier nicht auf.

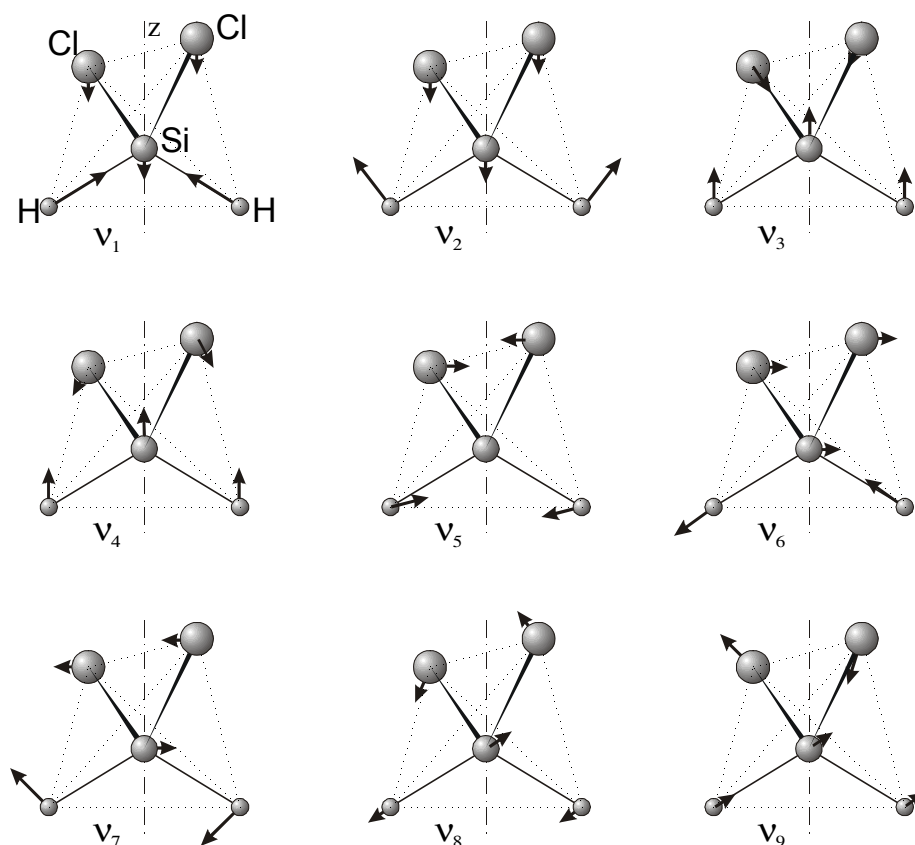


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Normalschwingungen des H_2SiCl_2

Die 3 Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_6 lassen sich als charakteristisch für die Si-H₂-Gruppe betrachten sowie ν_3 , ν_4 und ν_9 für die Si-Cl₂-Gruppe. ν_5 , ν_7 und ν_8 sind nicht charakteristisch für eine Gruppe, sie sind als torsions- und rocking-Schwingungen anzusehen.

Reines H₂SiCl₂ stand für Referenzmessungen nicht zur Verfügung. Die Druckgasflasche, welche mit H₂SiCl₂ befüllt wurde, enthielt vorwiegend dessen Disproportionierungsprodukte von SiH₄ bis SiCl₄. Es gelang, eine Fraktion abzutrennen, die nur noch H₂SiCl₂ und H₃SiCl enthielt. Diese Fraktion wurde zur Aufnahme des Referenzspektrums verwendet.

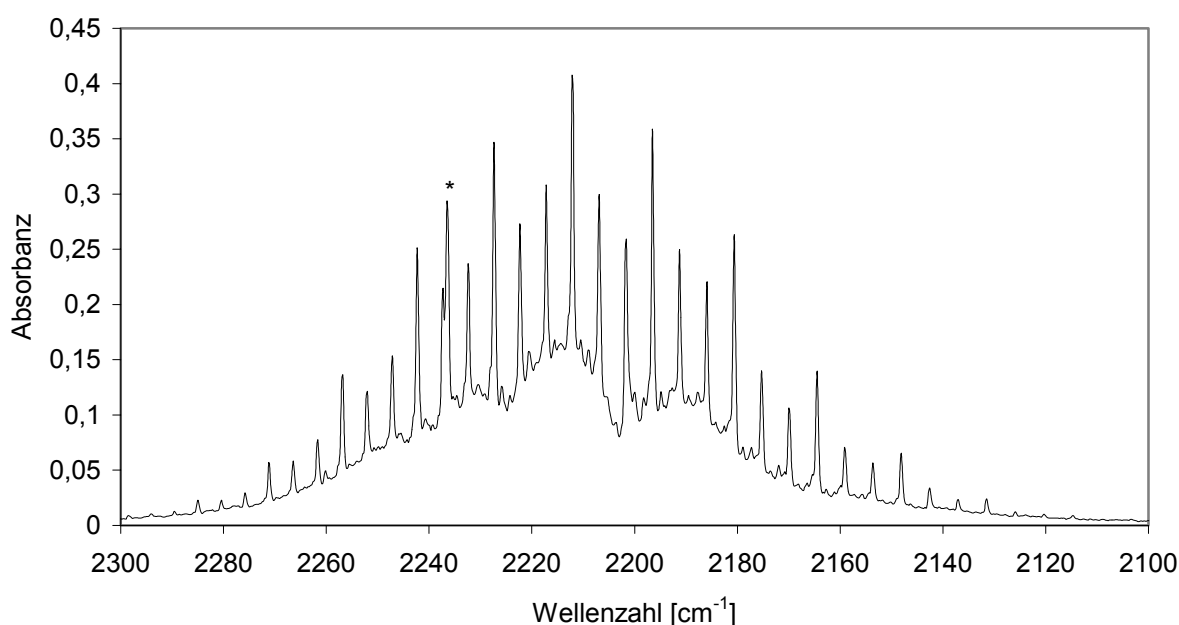


Abbildung 4.2: Bereich der Si-H-Valenzschwingungen des Referenzspektrums von H₂SiCl₂

Das gemessene Spektrum im Bereich der Si-H-Valenzschwingungen ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Bei der erkennbaren Rotationsfeinstruktur, welche sich über den gesamten dargestellten Spektralbereich erstreckt, handelt es sich um die Q-Zweige der asymmetrischen Si-H-Valenzschwingung des H₃SiCl mit dem Zentrum bei 2212,1 cm⁻¹. Die gekennzeichnete Bande * ist der Q-Zweig der asymmetrischen Valenzschwingung ν_6 des H₂SiCl₂ bei 2236,5 cm⁻¹. Das Übergangsdipolmoment liegt hier entlang der Molekülachse mit dem größten Trägheitsmoment, eine Bande des Typs C mit einem dominierenden Q-Zweig wird erwartet und bestätigt somit nochmals die Zuordnung. Bei der symmetrischen Si-H-Valenzschwingung ν_1 liegt das Übergangsdipolmoment entlang der Achse mit mittlerem Trägheitsmoment. Eine Bande des Typs B mit ausgeprägtem P- und R-Zweig sollte zu beobachten sein. Eine nicht aufgelöste P-R-Struktur tritt mit einem zentralen Minimum bei 2224,8 cm⁻¹ auf, hierbei handelt es sich um die vermutete symmetrische Si-H-Valenzschwingung ν_1 des H₂SiCl₂. Die zweite, überlagerte P-

R-Struktur lässt sich der symmetrischen Si–H-Valenzschwingung des H_3SiCl bei $2203,3\text{ cm}^{-1}$ zuordnen.

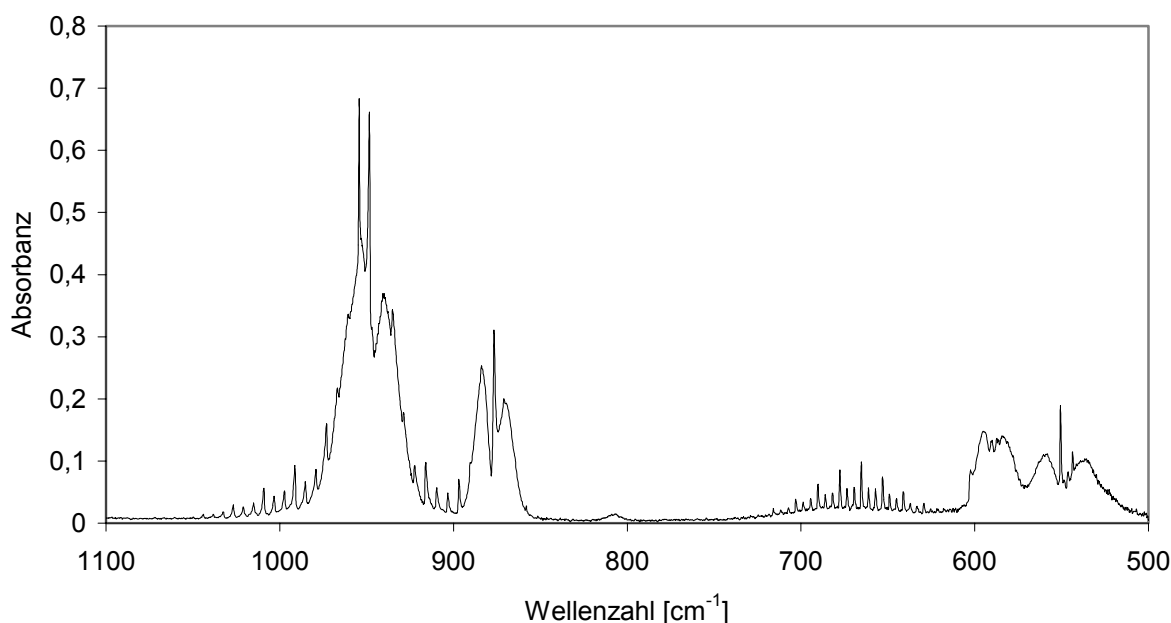


Abbildung 4.3: Langwelliger Bereich des Referenzspektrums von H_2SiCl_2

Im langwelligen Spektralbereich unter 1000 cm^{-1} liegen bei Chlorsilanen die Schwingungswellenzahlen der Si–Cl-Valenzschwingungen und der Deformationsschwingungen. Abbildung 4.3 zeigt diesen Teil des gemessenen Referenzspektrums von H_2SiCl_2 . Auch hier ist eine Überlagerung mit Absorptionsbanden des H_3SiCl zu beobachten.

Die Absorptionsbande der symmetrischen Si–Cl-Valenzschwingung ν_3 sollte bei 527 cm^{-1} [97] auftreten. Erkennbar ist hier nur eine Doppelschulter am P-Zweig der Si–Cl-Valenzschwingung des H_3SiCl , mit dem zentralen Minimum bei 520 cm^{-1} . Der asymmetrischen Valenzschwingung ν_9 des H_2SiCl_2 lassen sich die Banden bei $589,9$ und $587,1\text{ cm}^{-1}$ zuordnen. Dies ist die einzige Schwingung, bei der eine Isotopenaufspaltung zu beobachten ist. Die Q-Zweige treten hier nur ansatzweise im Zentrum der ausgeprägten P-R-Struktur auf. Diese Bandenform entspricht dem Typ A, welcher bei einem Übergangsdipolmoment entlang der Molekülachse mit dem kleinsten Trägheitsmoment vorkommt. Die Deformationsschwingung ν_2 der Si–H₂-Gruppe wird im gezeigten Spektrum vollständig von der entsprechenden Schwingung des H_3SiCl überdeckt. Bei der Auswertung einiger in situ-IR-Spektren konnte jedoch eine P-R-Struktur mit dem Zentrum bei $954,3\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, welche sich durch das Fehlen von H_3SiCl eindeutig der Si–H₂-Deformationsschwingung ν_2 zuordnen lässt.

Frei von Überlagerungen tritt die Bande der rocking-Schwingung ν_8 der Si–Cl₂-Gruppe gegen den Rest des Moleküls bei $876,7\text{ cm}^{-1}$ hervor. Mit einem Übergangsdipolmoment entlang der

Achse mit dem kleinsten Trägheitsmoment entspricht die Bande des Typs A mit einem vorhandenen, aber nicht dominierenden Q-Zweig den Vorhersagen. Keine der bei der Thermolyse von MTS auftretenden Species zeigt eine Absorption in diesem Spektralbereich, diese Bande war deshalb zur Auswertung prädestiniert.

Eine weitere Absorptionslinie läßt sich noch dem H_2SiCl_2 -Molekül zuordnen: die rocking-Schwingung ν_7 der Si-H₂-Gruppe gegen den Rest des Moleküls. Eine Bande des Typs C mit einem scharfen Q-Zweig wird erwartet. Die Flanke des R-Zweiges der asymmetrischen Si-Cl-Valenzschwingung ν_9 hat tatsächlich eine Schulter bei $602,4\text{cm}^{-1}$, die nur von der oben genannten Schwingung stammen kann. Die beiden verbleibenden Schwingungen des H_2SiCl_2 sind nicht beobachtbar. Die Deformationsschwingung ν_4 der Si-Cl₂-Gruppe liegt außerhalb des untersuchten Spektralbereiches bei 188 cm^{-1} [97] und die Torsionsschwingung ν_5 der H-Si-H-Ebene gegen die Cl-Si-Cl-Ebene ist IR-spektroskopisch nicht zu erfassen.

Das IR-Spektrum von Si_2Cl_6

Für das Si_2Cl_6 -Molekül sind die zwei Symmetrien D_{3h} und D_{3d} vorstellbar. Infrarotspektroskopisch ist die Symmetrie nicht aufzuklären, da in beiden Fällen jeweils nur 5 der 12 Normalschwingungen infrarotaktiv sind. Nur durch den Vergleich zur Ramanaktivität läßt sich die Punktgruppe D_{3d} bestätigen. [101] Im hier betrachteten Spektralbereich ab 400 cm^{-1} verbleiben zwei zu beobachtende Normalschwingungen, bei denen beide SiCl_3 -Gruppen in jeweils entgegengesetzter Phase schwingen. Die symmetrische Valenzschwingung der SiCl_3 -Gruppe ν_5 bei $464,8\text{ cm}^{-1}$ und die wesentlich intensivere asymmetrische Valenzschwingung der SiCl_3 -Gruppe ν_7 bei $610,1\text{ cm}^{-1}$ lassen sich nachweisen. Zur Detektion von Si_2Cl_6 in der CVD-Gasphase wurde die von anderen Species nicht überlagerte Bande bei $464,8\text{ cm}^{-1}$ verwendet.

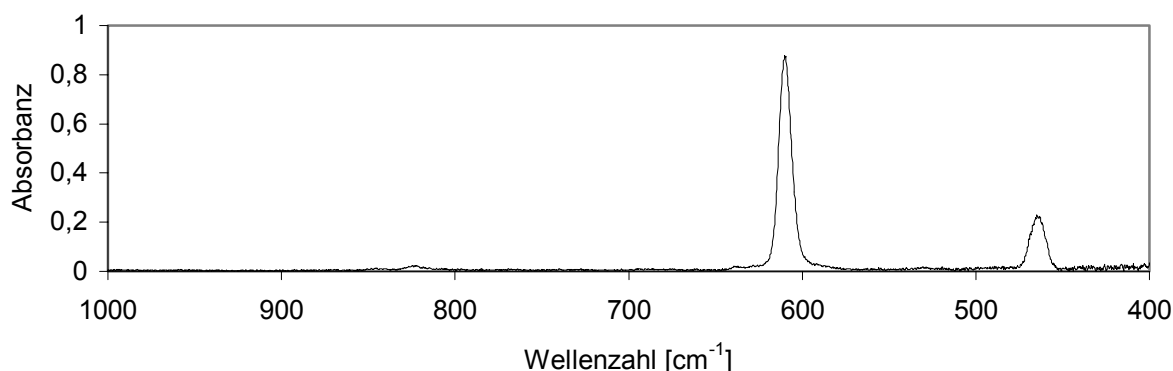


Abbildung 4.4: Referenzspektrum von Si_2Cl_6

4.1.2 Temperaturabhängige Referenzspektren

Das IR-Spektrum von CH_3Cl

Das CH_3Cl -Molekül bildet mit der Symmetrie C_{3v} einen zigarrenförmigen symmetrischen Rotator. Von den 9 Normalschwingungen sind 3 zweifach entartet, so daß 6 Schwingungen verbleiben, die sowohl infrarot-, als auch ramanaktiv sind.

In Abbildung 4.5 ist das Spektrum von CH_3Cl bei Raumtemperatur dargestellt. Das kleine Trägheitsmoment entlang der Molekülachse führt zu großen Abständen der Q-Zweige bei den senkrechten Banden ν_6 , ν_5 und ν_4 , welche gut aufgelöst zu erkennen sind.

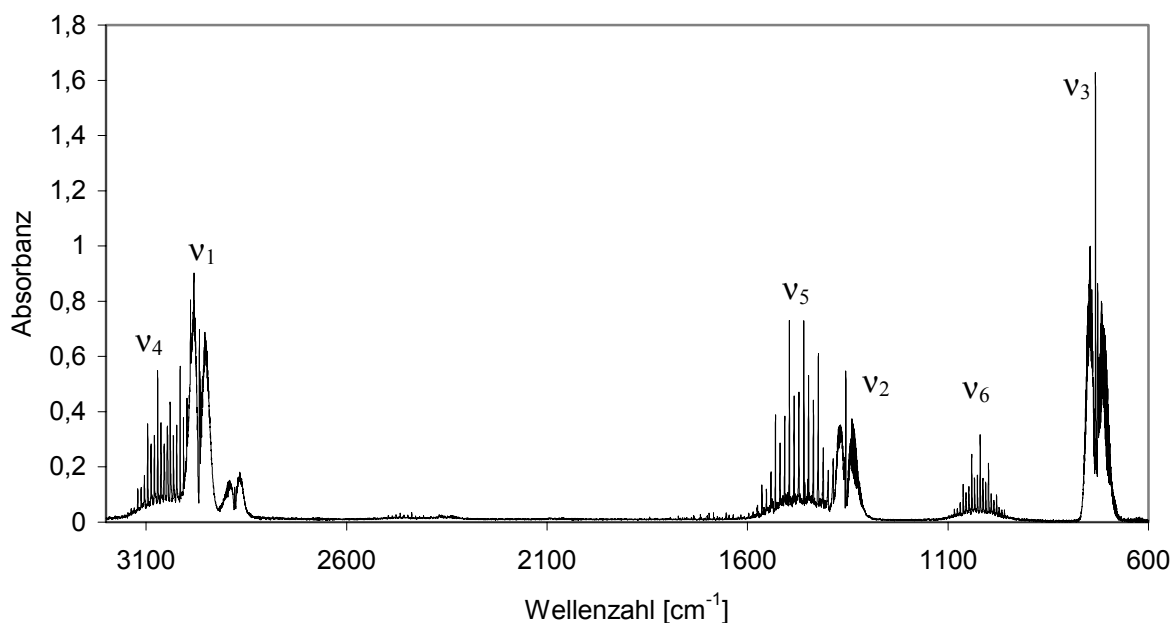


Abbildung 4.5: Referenzspektrum von CH_3Cl bei Raumtemperatur

Statt der drei vermuteten parallelen Banden für ν_3 , ν_2 und ν_1 ist eine weitere, vierte Bande bei $2878,7\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Hierbei handelt es sich um die erste Oberschwingung von ν_5 , bei der es durch die energetische Nähe zur Fermi-Resonanz mit ν_1 kommt. Die eigentlich schwächere Oberschwingung „borgt“ sich Intensität von der Grundschiwingung, so daß sie mit ähnlicher Stärke wie eine Grundschiwingung zu beobachten ist.

Eine Isotopenaufspaltung für ^{35}Cl und ^{37}Cl ist nur bei der ν_3 -Bande sichtbar. Unter der vereinfachten Annahme eines zweiatomigen Moleküls $\text{CH}_3\text{--Cl}$ läßt sich aus der Position der Bande des ^{35}Cl bei $732,3\text{ cm}^{-1}$ die Lage der Bande des ^{37}Cl bei $726,3\text{ cm}^{-1}$ berechnen. Im Spektrum ist diese Bande bei $726,5\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

Zuordnung		Wellenzahl / cm^{-1}	Literaturwert [102]
$\nu_3 \parallel$	$\nu \text{ C-Cl}$	732,3*	732,1
$\nu_6 \perp$	$(\rho \text{ CH}_3)$	1016,3	1015,0
$\nu_2 \parallel$	$\delta_s \text{ CH}_3$	1355,0	1354,9
$\nu_5 \perp$	$\delta_a \text{ CH}_3$	1453,7	1454,6
$2\nu_5 \perp$		2878,7	2878,8
$\nu_1 \parallel$	$\nu_s \text{ CH}_3$	2967,2	2966,2
$\nu_6 \perp$	$\nu_a \text{ CH}_3$	3043,5	3041,8

Tabelle 4.2: Zuordnung der Banden des CH_3Cl -Spektrums, * für $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$

Zwei temperaturabhängige Effekte lassen sich bei CH_3Cl verfolgen.

Erstens tritt mit steigender Temperatur die besetzungszahlabhängige Verschiebung der Maxima der P- und R-Zweige zu höheren Quantenzahlen J auf. Der Abstand der beiden Maxima ermöglicht eine Berechnung der durchschnittlichen Proben temperatur. [3] Bei einer eingestellten Temperatur von 600°C im Zentrum der Küvette wurde eine spektroskopische Temperatur von 490°C gemessen. Diese Differenz kommt zum einen durch den Temperaturgradienten in der Küvette zustande, da sich CH_3Cl ebenfalls in kälteren Bereichen befindet. Zum anderen ist eine spektroskopische Temperaturbestimmung stets fehlerbehaftet und bedarf einer Kalibrierung. Bereits einfachste Experimente bestätigen diese Notwendigkeit. So läßt sich aus dem Spektrum von HCl , gemessen bei Raumtemperatur, nach der Formel

$$J_{\max} = (kT/2Bhc)^{1/2} - 1/2 \quad (4.1)$$

eine Temperatur von 100 K berechnen.

Der zweite auftretende Effekt besteht in Intensitätsverschiebungen der einzelnen Banden untereinander. Während die Gesamtintensität der parallelen Banden sich kaum ändert, verringert sich die Intensität der senkrechten Banden mit steigender Temperatur. Weiterhin ist eine Abnahme der Intensität der Q-Zweige der parallelen Banden zu verzeichnen. Derartige Intensitätsverschiebungen sind nicht durch spektroskopische Eigenschaften der Moleküle zu erklären. Vielmehr handelt es sich hier um ein Abbildungsproblem bei der Aufnahme der Spektren, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben wurde. Vor allem die Bestimmung der Absorbanz der Q-Zweige, deren Intensität sich mit steigender Temperatur auf immer mehr und weiter auseinanderliegende Einzelbanden verteilt, verdeutlicht die Probleme quantitativer Gasanalysen mit unzureichender Auflösung, welche unter anderem auch in [103] für CH_3Cl diskutiert wurden.

Das IR-Spektrum von SiCl_4

Das SiCl_4 -Molekül ist mit der Symmetrie T_d spektroskopisch so zu behandeln wie Methan oder hinsichtlich der Massenverhältnisse wie Tetrachlorkohlenstoff. Von den 9 möglichen Normalschwingungen verbleiben durch Entartung 4 Schwingungen, von denen nur ν_3 und ν_4 infrarotaktiv sind. Die hohen Atommassen im SiCl_4 führen erstens zu einer sehr kleinen Rotationskonstante, die eine Beobachtung der Rotationsfeinstruktur ausschließt und zweitens zu Schwingungsfrequenzen, die weit im langwelligen Bereich liegen. Im mittleren infraroten Spektralbereich ist damit nur ν_3 bei $619,6 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Bei der in Abbildung 4.6 erkennbaren, deutlich schwächeren Bande bei 643 cm^{-1} handelt es sich um die Kombinationsschwingung $\nu_1 + \nu_4$. [104]

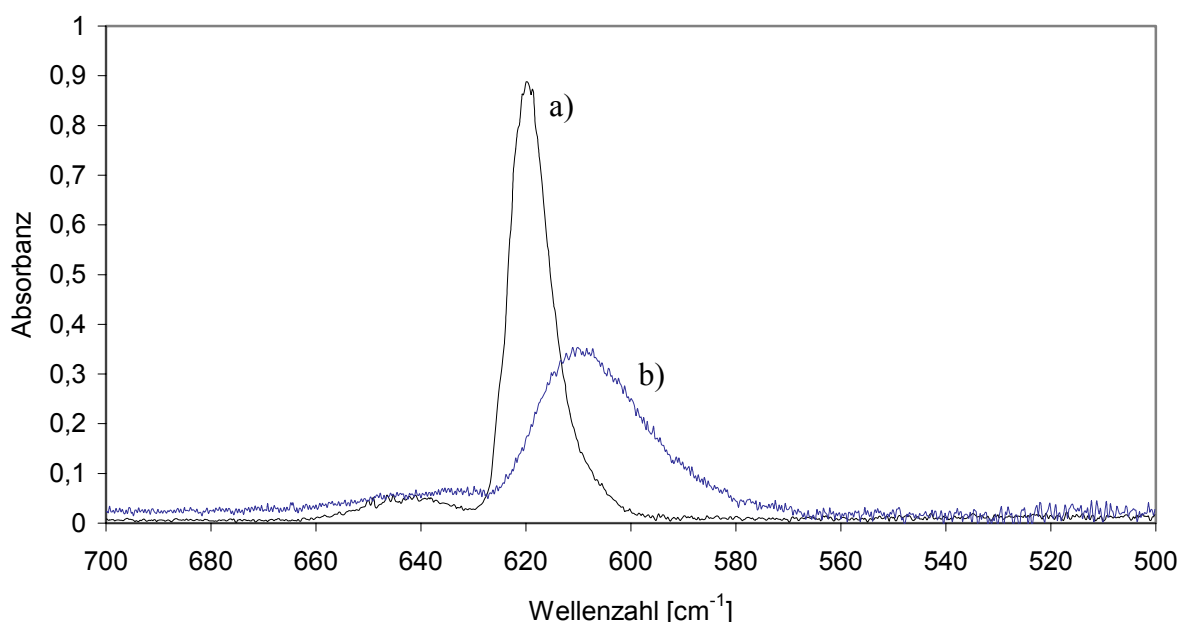


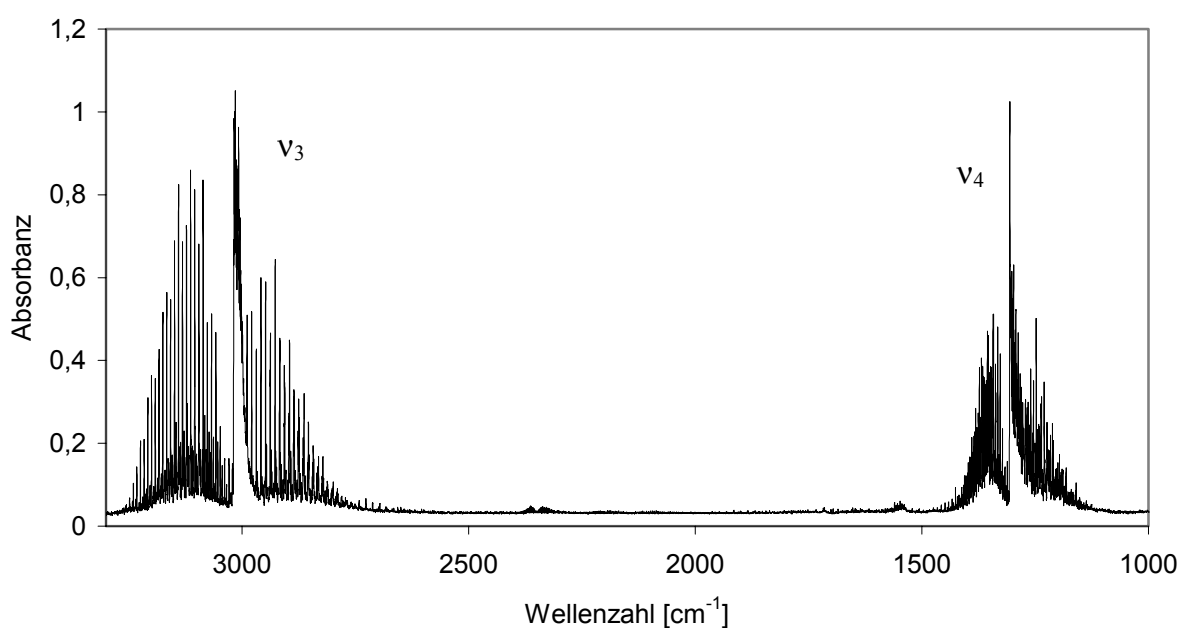
Abbildung 4.6: Referenzspektrum von SiCl_4 bei a) Raumtemperatur und b) 800°C

Besonders hervorzuheben ist hier die Veränderung des Infrarotspektrums bei Temperaturerhöhung. Neben der Verbreiterung und Intensitätsabnahme der Bande fällt eine Verschiebung des Maximums um etwa 10 cm^{-1} auf 609 cm^{-1} auf. Ebenso verschiebt sich auch die Bande der Kombinationsschwingung. Das Auftreten neuer Species in größerem Umfang wurde bereits von Schäfer und Nickl [67] für diese Temperaturen ausgeschlossen. Für die Verschiebung ist demnach keine Reaktion, sondern eine Veränderung der Besetzungszahlen der Rotations- und Schwingungsniveaus in Verbindung mit der Anharmonizität verantwortlich.

4.1.3 Temperaturabhängige Referenzspektren mit Quantifizierung

Das IR-Spektrum von CH₄

Für das Methan gelten die selben Symmetriebetrachtungen wie für SiCl₄. In dem in Abbildung 4.7 dargestellten IR-Spektrum sind ν_3 und ν_4 mit einer aufgelösten PQR-Struktur zu erkennen. Die Valenzschwingung ν_3 bei $3020,3\text{ cm}^{-1}$ erscheint hierbei ungestört mit gleichmäßigen Abständen der Banden im P- und R-Zweig, während die Deformationsschwingung ν_4 bei $1306,2\text{ cm}^{-1}$ stark gestört ohne regelmäßige Struktur auftritt.

Abbildung 4.7: Referenzspektrum von CH₄

Bei genauerer Betrachtung der Feinstruktur von ν_3 fällt zunächst auf, daß $2B$ im R-Zweig kleiner als $2B$ im P-Zweig ist. Eine Erklärung für dieses Phänomen liefert die Corioliskopplung bei dreifach entarteten Schwingungszuständen, welche bei ν_3 gegeben ist. Die Rotationsenergieniveaus spalten auf und die Übergänge der P-, Q- und R-Zweige finden sich in unterschiedlichen Termschemen wieder.

Die gestörte Struktur des ν_4 -Überganges ist ebenfalls eine Folge der Corioliskopplung. Hier ist eine besonders starke Kopplung durch die Nähe der inaktiven ν_2 Normalschwingung bei 1526 cm^{-1} zu erwarten. Diese Kopplung führt zu einer weiteren Aufspaltung der Rotationsenergieniveaus, welche das Auftreten von zahlreichen Nebenbanden bedingt.

Die qualitative Auswertung des IR-Spektrums von Methan war vor allem wegen der Breite der gesamten Bandenstruktur von Interesse. Andere Kohlenwasserstoffverbindungen, deren Banden im Bereich der Methanabsorption liegen, sollten bei den Thermolysen ebenfalls sicher identifiziert werden können.

Die exakte Dosierbarkeit des Methan über die verwendeten MFC legte zudem die Durchführung einiger quantitativer Analysen nahe. Dazu wurde zunächst bei konstantem Gesamtvolumenstrom von 5 l/h der Stoffmengenanteil von Methan variiert. Die quantitative Auswertung erfolgte über eine Integration der Fläche des Q-Zweiges von ν_3 mit Integrationsgrenzen, die bei den Thermolysen eine Beeinflussung durch andere Verbindungen, wie zum Beispiel HCl, ausschließen beziehungsweise minimieren. Ebenso wurde die der Integration zugrundeliegende Basislinie aus ungestörten Bereichen in der Nähe der Absorption ermittelt. Abbildung 4.8 zeigt die nahezu lineare Abhängigkeit der integralen Absorption vom eingestellten Volumenstrom Methan.

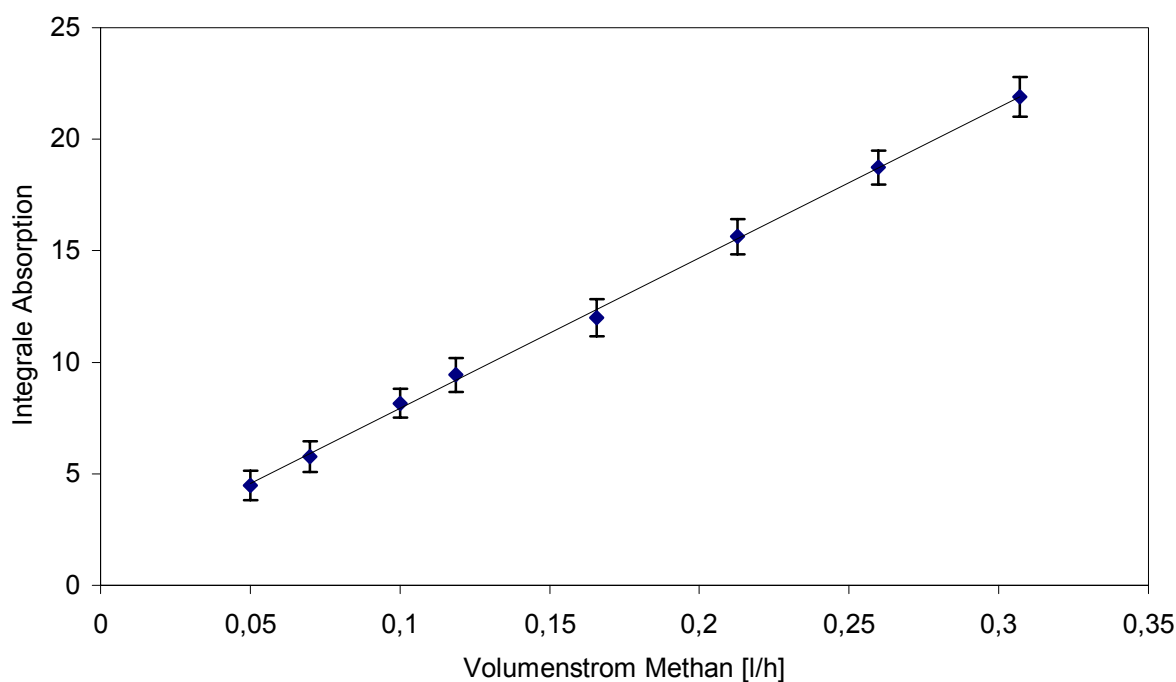


Abbildung 4.8: Integrale Absorption des Q-Zweiges von Methan von 3020 bis 2991,3 cm^{-1} in Abhängigkeit vom Volumenstrom Methan

Auch andere Absorptionslinien, wie einzelne Übergänge des R-Zweiges von ν_3 , wurden integriert. Doch diese Ergebnisse zeigten nicht den linearen Verlauf wie oben. Auch eine Aufsummierung der Intensitäten des gesamten R-Zweiges änderte daran nichts. Stets wurden höhere Konzentrationen schwächer als erwartet registriert. Mögliche Erklärungen für diese

Nichtlinearitäten und die Fehlerquellen der quantitativen Auswertung von IR-Spektren wurden bereits im Abschnitt 2.1.3 besprochen.

Neben der Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Intensität war vor allem deren Temperaturabhängigkeit von Interesse. In [93] wird die Temperaturabhängigkeit der integralen Absorption eines Rotationsschwingungsüberganges mit $\Phi(T) = [\alpha(T) / \alpha(T_0)] \cdot (T / T_0)$ beschrieben. T_0 ist dabei eine Referenztemperatur und der Faktor (T/T_0) beseitigt die temperaturbedingten Dichteunterschiede nach dem idealen Gasgesetz. Für Grundswingungen hat die Funktion $\Phi(T)$ den Wert 1.

Für Methan wurden die integralen Intensitäten für einen konstanten Volumenstrom bei Temperaturen bis 900 °C bestimmt. Eine Abnahme der Absorption mit steigender Temperatur wurde erwartungsgemäß gefunden und ist am Beispiel des Q-Zweiges von ν_3 in Abbildung 4.9 dargestellt.

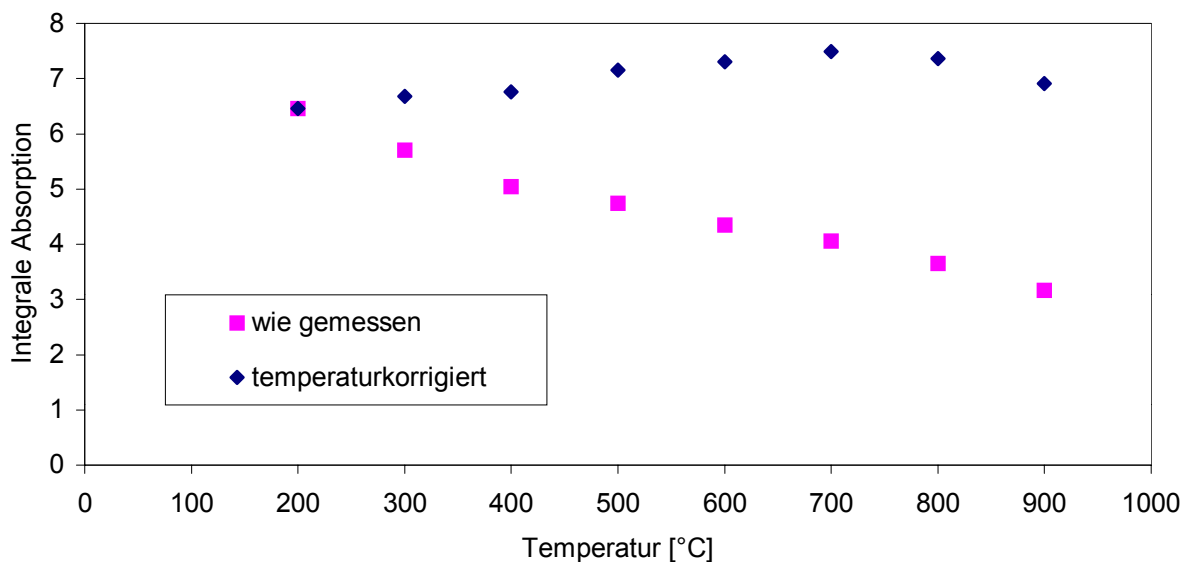


Abbildung 4.9: Integrale Absorption des Q-Zweiges von Methan von 3020 bis 2991,3 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine zufriedenstellende Temperaturkorrektur war jedoch durch den Faktor (T/T_0) nicht zu erreichen. Die integrale Absorption stieg auch für hier nicht dargestellte Banden oder Bandensysteme des Methan mit der Temperatur an. Die Annahme, daß es in der Meßzelle zu einer vollständigen Vermischung von Precursorgas und Fensterspülung kommt, konnte zusammen mit den Analysen des HSiCl_3 -Spektrums widerlegt werden. In diesem Fall müßte von einer mittleren Temperatur ausgegangen werden, die aus dem Temperaturprofil des Reaktors zugänglich ist. Bei Methan reichte auch diese Korrektur nicht aus, um für $\Phi(T)$ den Wert 1 zu erhalten.

Das IR-Spektrum von HSiCl_3

Dem HSiCl_3 -Molekül läßt sich wie dem CH_3Cl die Symmetrie C_{3v} zuordnen. Mit der Massenverteilung im Molekül bildet es im Gegensatz zu CH_3Cl jedoch einen pfannkuchenförmigen symmetrischen Rotator. Durch die hohe Gesamtmasse kann der Einfluß der Isotopenverteilung des Chlor auf die Symmetrieeigenschaften vernachlässigt werden. Demzufolge verbleiben 6 IR-aktive Normalschwingungen, von denen jedoch ν_3 und ν_6 , die sich den Deformationsschwingungen der SiCl_3 -Gruppe zuordnen lassen, außerhalb des hier untersuchten Spektralbereiches liegen. Die Banden der anderen 4 Normalschwingungen sind in Abbildung 4.10 dargestellt, deren Zuordnung ist Tabelle 4.3 zu entnehmen. Mit einer Auflösung der Rotationsfeinstruktur war aufgrund der hohen Trägheitsmomente nicht zu rechnen, doch eine PQR-Struktur ist für ν_1 und ν_2 zu beobachten.

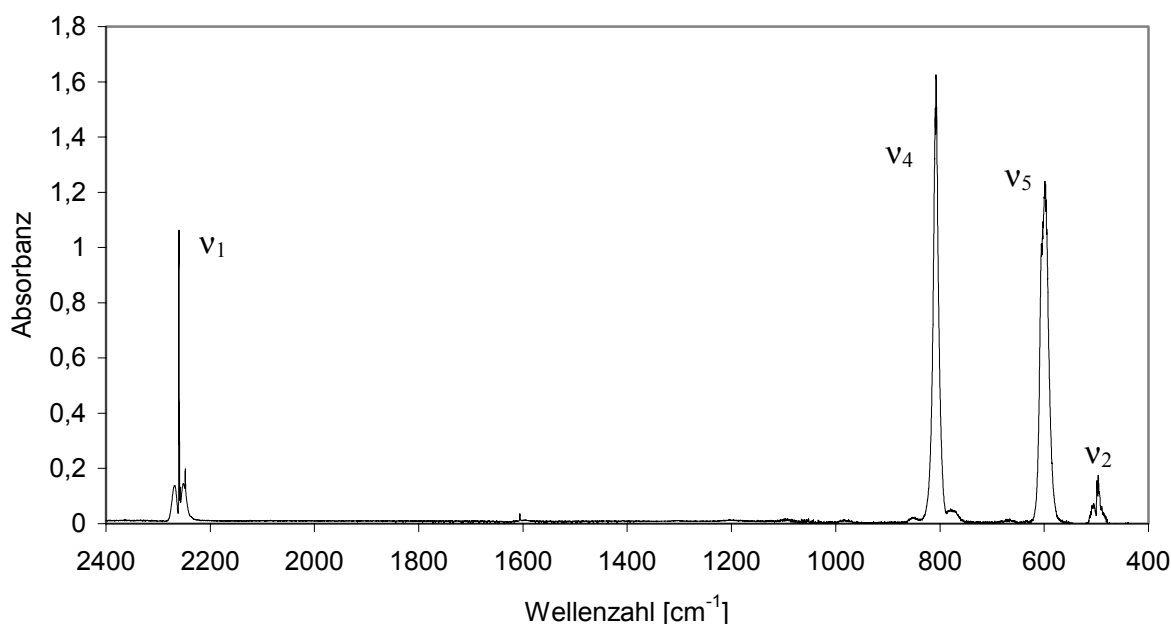


Abbildung 4.10: Referenzspektrum des HSiCl_3 bei Raumtemperatur

Zuordnung		Wellenzahl / cm^{-1}	Literaturwert [105]
$\nu_2 \parallel$	$\nu_s \text{ SiCl}_3$	499,0*	498,6*
$\nu_5 \perp$	$\nu_a \text{ SiCl}_3$	600,1	600,1
$\nu_4 \perp$	$\delta \text{ Si-H}$	807,9	810,8
$2\nu_4$		1605,9	1609
$\nu_1 \parallel$	$\nu \text{ Si-H}$	2260,2	2260,9

Tabelle 4.3: Zuordnung der Banden des HSiCl_3 -Spektrums, * für $\text{HSi}^{35}\text{Cl}_3$

Eine Isotopenaufspaltung ist nur bei ν_2 erkennbar. Die beiden Q-Zweige lassen sich den Species $\text{HSi}^{35}\text{Cl}_3$ und $\text{HSi}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ zuordnen, welche mit einer Wahrscheinlichkeit von 42,8 % bzw. 41,9 % auftreten. Die beiden verbleibenden Species waren nicht zu beobachten.

Die Si–H-Valenzschwingung ν_1 wird von schwachen Nebenbanden auf der langwelligen Seite begleitet. Ein Isotopeneffekt kann hier ausgeschlossen werden, da sich weder der Abstand noch die Intensität der Banden mit Berechnungen in Einklang bringen lassen. Eine Zuordnung als heiße Banden nach [105] scheint sinnvoll, da mit steigender Temperatur eine deutliche Zunahme der Intensität dieser Nebenbanden zu verzeichnen war (vgl. Abbildung 4.27).

Analog zu Methan wurden auch für HSiCl_3 quantitative Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.11 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der integralen Absorption des Q-Zweiges von ν_1 .

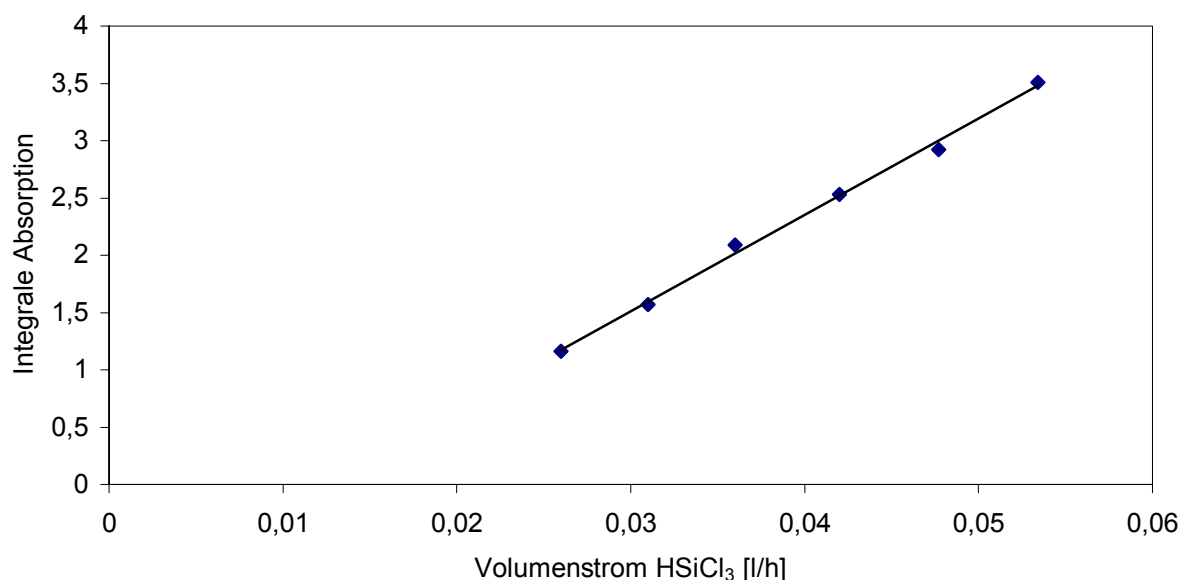


Abbildung 4.11: Integrale Absorption des HSiCl_3 von 2261,7 bis 2256,7 cm^{-1} in Abhängigkeit vom Volumenstrom HSiCl_3

Der gezeigte, weitgehend lineare Verlauf wurde für alle 4 Banden und auch Bandenteile des HSiCl_3 gefunden. Auffällig ist jedoch, daß eine Extrapolation der Geraden nicht zum Nulldurchgang führt. Da dieser Effekt bei allen Banden mehr oder weniger stark auftritt, kann er nicht allein auf das Abbilverhalten des Spektrometers zurückgeführt werden. Der hohe Dampfdruck des HSiCl_3 erforderte eine Temperierung des Verdampfers auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen mit einem kleinen Schleppgasstrom. Die größer werdenden Fehler bei kleinen Volumenströmen weisen auf einen unregelmäßigen Schleppgasstrom hin. Wiederholte Kalibrierungen brachten keine Verbesserung des Ergebnisses.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der integralen Absorption der Banden des HSiCl_3 erfolgte wiederum bei einem konstanten Volumenstrom. Die bei Methan diskutierte Temperaturkorrektur mit dem Faktor (T/T_0) führte hier zu den besten Ergebnissen. Die Integration verschiedener Banden und Bandenteile ergab bis zum Beginn der Zersetzung identische Abhängigkeiten. Beispielhaft ist in Abbildung 4.12 der Verlauf der integralen Absorption des R-Zweiges der Si–H-Valenzschwingung dargestellt. Mit steigender Temperatur ist zunächst ein leichter Anstieg der Intensität der korrigierten Werte zu verzeichnen. Eine Korrektur mit einer mittleren Temperatur nach dem Temperaturprofil des Reaktors führt sofort zum Abfallen der Werte. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die Korrekturen für alle Meßwerte nach Abschnitt 3.3 festgelegt.

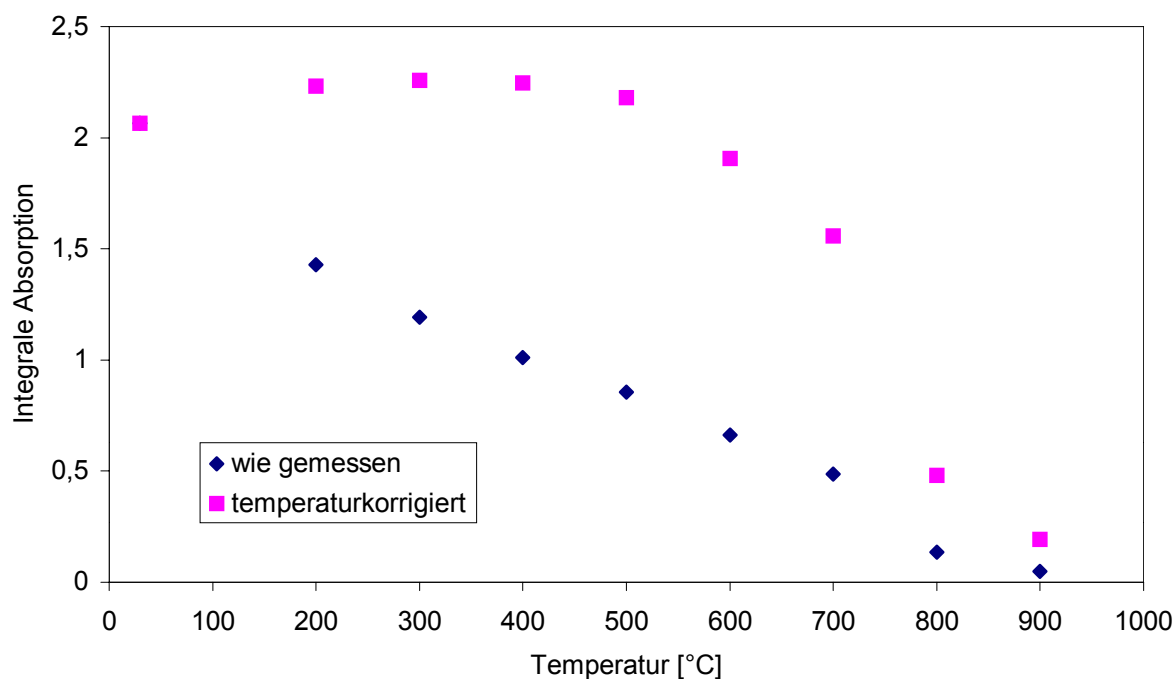


Abbildung 4.12: Integrale Absorption des R-Zweiges der Si–H-Valenzschwingung von HSiCl_3 von 2286,3 bis 2261,9 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Si–H-Valenzschwingung wurde wegen der ungestörten Lage zur Auswertung herangezogen. Anstelle des R-Zweiges sollte ursprünglich der auffällige Q-Zweig verwendet werden. Die geringe Halbwertsbreite, die hohe Extinktion und die Nähe der heißen Banden führten jedoch zu großen Fehlern bei der Integration dieser Bande.

Ab 500 °C nimmt die Intensität der ungestörten Banden durch die beginnende Zersetzung ab. Die Thermolyse von HSiCl_3 wird später diskutiert. Unter den Zersetzungsprodukten ist eine Species, die in diesem Abschnitt erörtert werden soll.

Die symmetrische Valenzschwingung der SiCl_3 -Gruppe ν_2 sollte nach bisherigen Erkenntnissen über die Spektren verschiedener Chlorsilane ebenfalls ungestört sein. Die Abnahme der Intensität dieser Bande um 500 cm^{-1} war nicht so stark wie für ungestörte Banden. Bei 900 °C nahm deren Intensität gegenüber 800 °C sogar wieder zu. Bei genauerer Betrachtung der in Abbildung 4.13 dargestellten PR-Struktur der Bande fiel für hohe Temperaturen ein weiteres Maximum bei 515 cm^{-1} auf. Die Berechnung von Differenzspektren verschiedener Temperaturen ermöglichte eine Eliminierung der HSiCl_3 -Bande und ließ noch eine Bande bei 505 cm^{-1} erkennen. Eine Glättung der Spektren führte zu einem deutlicheren Hervortreten der Maxima. Deren Lage war dabei nur auf etwa $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ genau zu bestimmen.

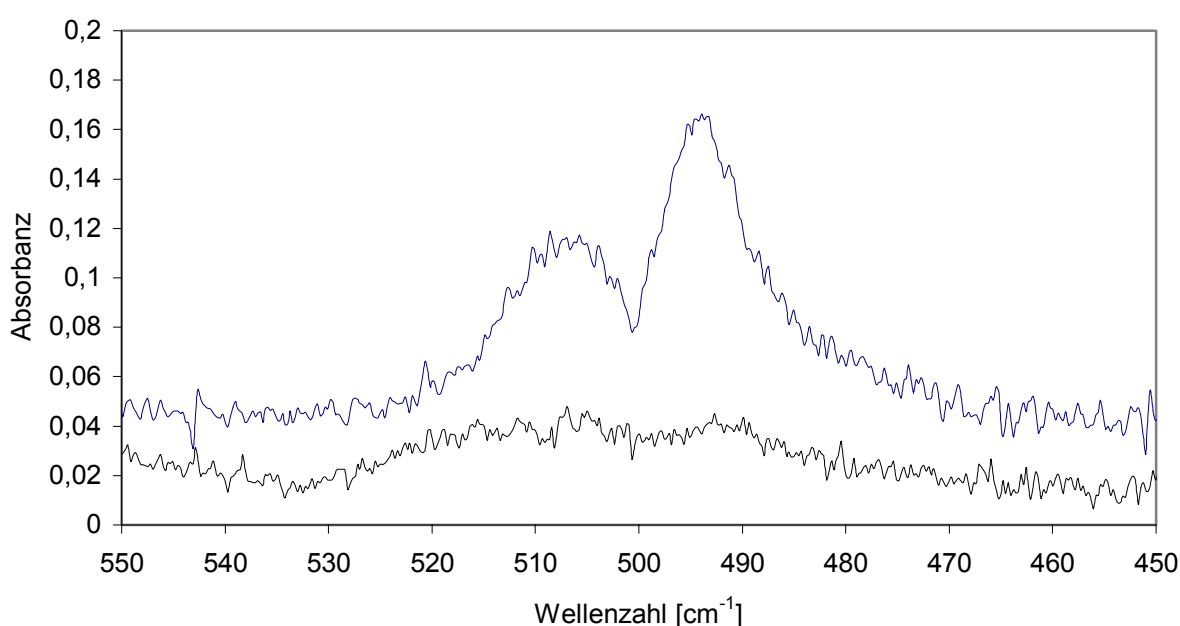


Abbildung 4.13: Referenzspektren von HSiCl_3 bei 400 °C (oben) und 900 °C (unten) ⁵

Diese beiden Banden sind dem Dichlorsilylen (SiCl_2) zuzuordnen. Die gefundenen Banden entsprechen der asymmetrischen (ν_3) und der symmetrischen Valenzschwingung (ν_1). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß ν_1 bei SiCl_2 größer als ν_3 ist. Außer für Kohlenstoff trifft das auf alle Dichloride der Elemente der 4. Hauptgruppe zu. [106]

Vergleichsdaten für die gefundenen Wellenzahlen stammen vorwiegend von Untersuchungen matrixisolierter Species, da sich SiCl_2 ansonsten nur in situ erfassen läßt. SiCl_2 wurde dabei über die Reaktion von SiCl_4 mit elementarem Silicium nach [67] oder durch Thermolyse von Chlorsilanen hergestellt.

⁵ Diese Spektren sind so dargestellt, wie sie gemessen wurden. Das Spektrum bei 400 °C wurde lediglich nach oben verschoben, um eine bessere Unterscheidung zu ermöglichen. Auf eine weitere Bearbeitung der Spektren zur Verbesserung der Abbildungsqualität wie zum Beispiel eine Glättung wurde hier wie in der ganzen Arbeit bewußt verzichtet.

Referenz	Technik	Wellenzahl ν_1 / cm^{-1}	Wellenzahl ν_3 / cm^{-1}
[107]	Matrixisolation	512,7	502,0
[106]	Matrixisolation	512,5	501,4
[97]	?	514,0	502,7
[104]	Matrixisolation	518	512
[108]	Emission UV/VIS	511	502
[48]	in situ	510-490	

Tabelle 4.4: Literaturdaten zu Wellenzahlen des SiCl_2

Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse von Matrixisolutionsstudien auf Gasphasenuntersuchungen ist nur unter kritischer Betrachtung möglich. Im Fall des SiCl_2 kann dessen Nachweis in der Gasphase als sicher betrachtet werden. Der Bereich der Absorption des SiCl_2 wird ausschließlich durch ν_2 von HSiCl_3 gestört. Diese Bande zeigt bei Temperaturerhöhung ein klassisches Verbreiterungsverhalten, da höhere Rotationszustände besetzt werden. Diese Verbreiterung ist vor allem auf der langwelligen Seite zu beobachten. Auch das Auftreten heißer Übergänge führt in jedem Fall zur Intensitätserhöhung auf der langwelligen Seite der Bande. Selbst unter Verzicht auf eine Trennung der einzelnen Maxima ist die in Abbildung 4.13 erkennbare, kurzwellige Verschiebung der Absorption nur auf eine neue Species zurückzuführen. Eine Quantifizierung von SiCl_2 war nicht möglich, da dessen Auftreten auch bei anderen Thermolysen von HSiCl_3 begleitet wurde. Dieser Tatsache wird jedoch teilweise wenig Beachtung geschenkt, so daß die gesamte Absorption um 500 cm^{-1} dem SiCl_2 zugeschrieben wird. [47] Eine Auswertung der Intensitätsverhältnisse und Positionen des P- und R-Zweiges von ν_2 des HSiCl_3 erlaubte jedoch den Nachweis von SiCl_2 .

Für SiCl_2 ist wie für das Carben ein Singulett- und ein Triplettzustand möglich. Im Gegensatz zum Carben ist für das SiCl_2 der Singulettzustand 221 kJ/mol energieärmer als das Triplett. [109] Die spektroskopisch zugänglichen geometrischen Parameter wie zum Beispiel der Bindungswinkel von 105° [106] sind nur für den Singulettzustand erklärbar. Für das Diradikal mit einem Bindungswinkel zwischen 115° und 120° werden andere Schwingungsfrequenzen erwartet. [110] Demzufolge tritt SiCl_2 auch bei hohen Temperaturen in der Gasphase als Singulett auf.

4.2 MTS-Thermolysen

Die in situ-Untersuchungen zu den homogenen Gasphasenreaktionen bei der MTS-Thermolyse bildeten den zentralen Teil der experimentellen Arbeit. Das Parameterfeld unterschiedlicher Eduktgaszusammensetzungen und Thermolysetemperaturen wurde dabei praxisrelevant [111] gewählt. Die Starttemperatur von 800 °C ist für thermische CVD bei Normaldruck etwas niedrig, doch für mechanistische Betrachtungen von großem Interesse.

Für die 6 Verbindungen MTS, CH_4 , HCl , SiCl_4 , HSiCl_3 und H_2SiCl_2 konnten dabei halbquantitative Aussagen getroffen werden, die im folgenden dargestellt werden. Zusätzlich wurden bei bestimmten Bedingungen die Species Dimethyldichlorsilan [DMDS], Methyldichlorsilan [MDS], Dichlorsilylen [SiCl_2] und Acetylen [C_2H_2] nachgewiesen.

Abbildung 4.14 zeigt beispielhaft ein in situ-IR-Spektrum der CVD-Gasphase bei 900 °C. Die Bandenarmut im langwelligen Bereich, die durch die hohen Werte von $\alpha = 20$ und $\beta = 15$ Zustände kommt, ist irreführend, da die beiden intensivsten Banden bei 600 cm^{-1} und 800 cm^{-1} jeweils durch Überlagerung von Banden mehrerer Species wie SiCl_4 , HSiCl_3 und MTS entstehen. Deshalb wurden zur Auswertung nach Abschnitt 3.3 die im Bild gekennzeichneten Banden herangezogen.

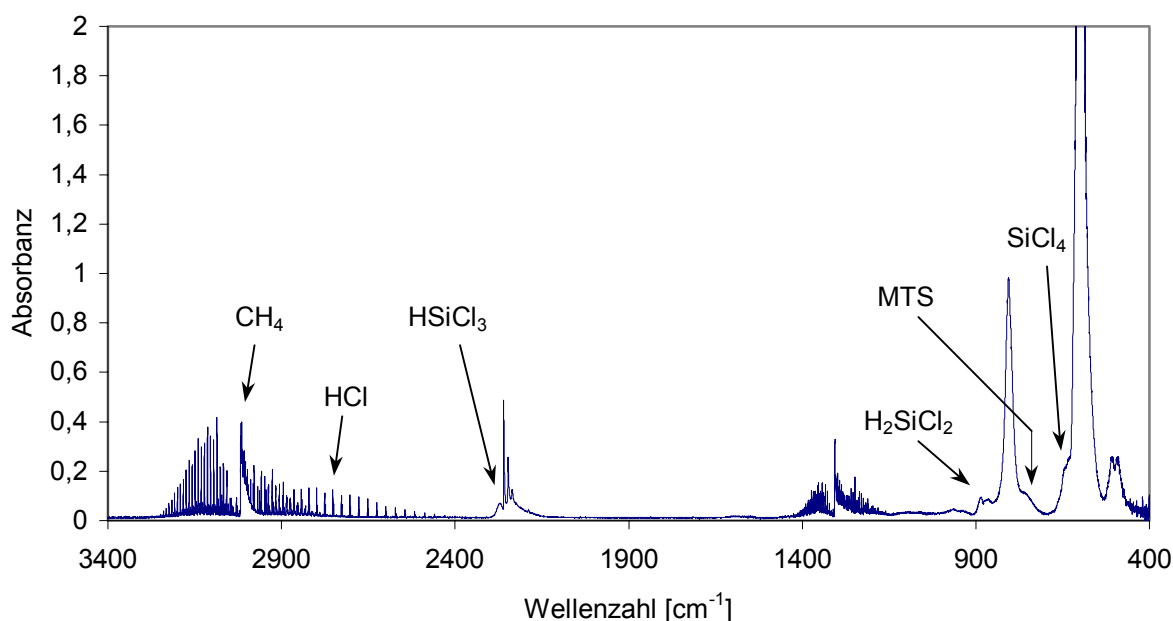


Abbildung 4.14: IR-Spektrum der CVD-Gasphase ($\vartheta = 900\text{ °C}$, $\alpha = 20$, $\beta = 15$)

Wie Abbildung 4.14 zeigt, verblieb zur Quantifizierung des MTS oft nur eine Schulter an der langwelligen Flanke der Bande bei 800 cm^{-1} . Zusätzlich konnte bei den Thermolysen ohne

Wasserstoff durch die hohe SiCl_4 -Konzentration und das Auftreten von DMDS keine exakte Basislinie bestimmt werden. MTS war damit nur unsicher zu quantifizieren.

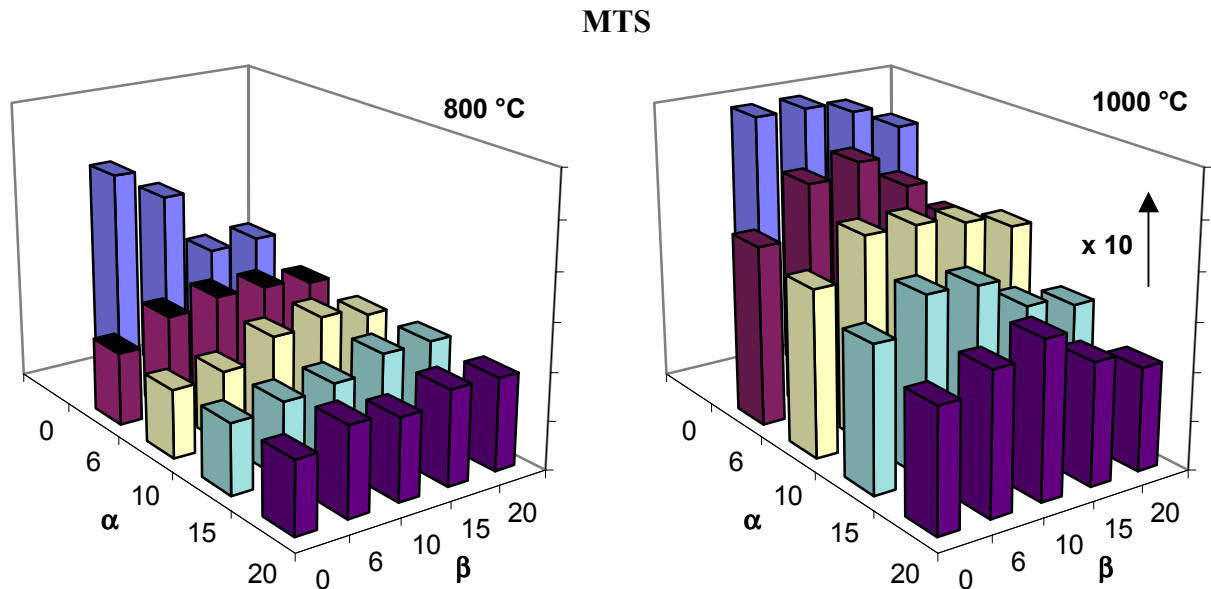


Abbildung 4.15: Normierte Intensitäten von MTS bei 800 °C und 1000 °C in Abhängigkeit von α und β

Die erhaltenen Ergebnisse lassen dennoch vergleichende Betrachtungen zu. Die in Abbildung 4.15 dargestellten normierten Intensitäten von MTS in der Gasphase verdeutlichen dabei generelle Tendenzen der MTS-Thermolyse. Zu beachten ist, daß die Applikate für 1000 °C um den Faktor 10 gestreckt wurde. Die Werte für $\beta = 6, 10$ und $\alpha = 0$ bei 800 °C dürfen aus oben genannten Gründen nicht in die Diskussion einfließen. Ebenso ist dem, vor allem bei 1000 °C auftretenden, Sprung von $\beta = 0$ auf $\beta = 6$ nicht zu große Bedeutung zuzumessen, da für $\beta = 0$ auch das Fensterspülgas gegen Wasserstoff ausgetauscht wurde.

Für 800 °C sind die Abhängigkeiten nur in geringem Maße zu erkennen. Eine zunehmende Verdünnung mit Argon (steigendes β) zeigt bei 800 °C keinen signifikanten Effekt, während für 1000 °C im Schnitt eine Abnahme des MTS-Gehaltes deutlich wird. Ein steigender Wasserstoffüberschuß α führt in jedem Fall zu einer Abnahme der MTS-Konzentration in der Gasphase. Ein reaktiver Eingriff des Wasserstoffs in den MTS-Zerfall ist somit anzunehmen.

Für die Temperaturen 850 °C, 900 °C und 950 °C gelten die selben Zusammenhänge, wobei sich bestehende Tendenzen bei höheren Temperaturen immer deutlicher abzeichnen. Ausnahmen und Abweichungen traten dabei nicht auf.

Diesen Sachverhalt bestätigt ebenfalls Abbildung 4.16, die die Temperaturabhängigkeit des MTS-Gehaltes für $\beta = 15$ zeigt. Im Unterschied zu onlineanalytischen Untersuchungen [46, 73]

konnte bei den hier durchgeführten in situ-spektroskopischen Messungen MTS auch bei Temperaturen bis 1000 °C nachgewiesen werden. Eine einfache Begründung dafür lässt sich in der verwendeten Strömungsapparatur finden. In dieser Arbeit wurde die gesamte Gasphase erfaßt, während online-Methoden meist das Thermolyseabgas analysieren.

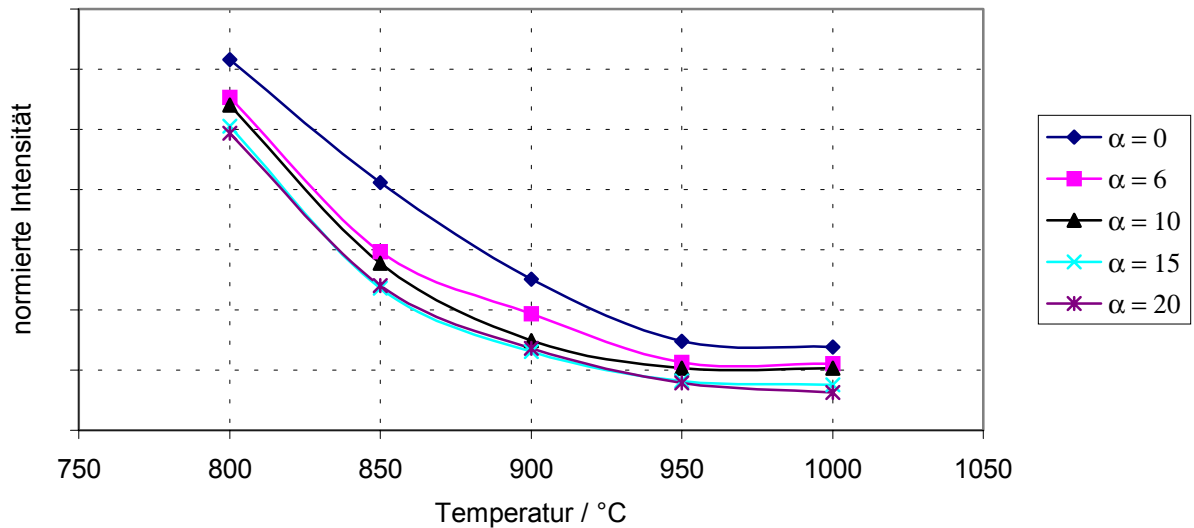


Abbildung 4.16: Normierte Intensitäten von MTS bei $\beta = 15$ in Abhängigkeit von der Temperatur

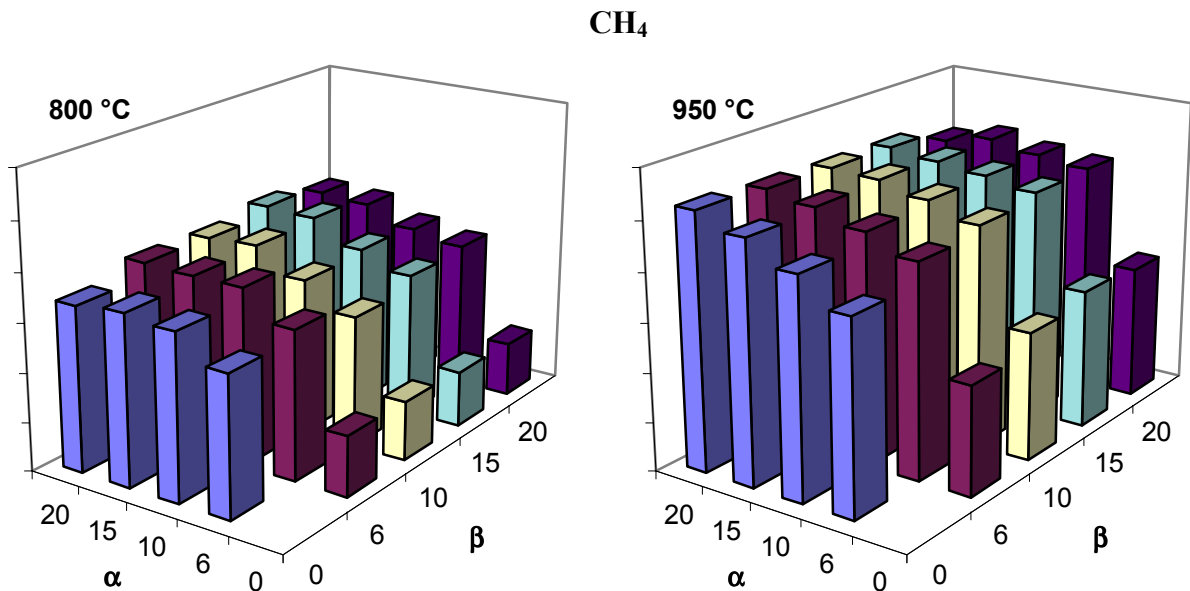


Abbildung 4.17: Normierte Intensitäten von CH₄ bei 800 °C und 950 °C in Abhängigkeit von α und β

Methan war im Gegensatz zu MTS stets ungestört nachweisbar, wie auch in Abbildung 4.17 an den gleichmäßigen Verteilungen sichtbar wird. Für niedrige Thermolysetemperaturen ist keine klare Abhängigkeit des Methangehaltes von der Verdünnung mit Argon β erkennbar. Aus der

Darstellung für 950 °C lassen sich zwei gegenläufige Effekte identifizieren, die bei höheren Temperaturen auftreten. Für niedrige Wasserstoffanteile α steigt der Methangehalt in der Gasphase mit der Verdünnung, bei größeren Werten von α ist weniger Methan mit steigendem β nachweisbar. Ebenso differenziert stellt sich der gemessene Methangehalt in Abhängigkeit von α dar. Während für niedrige Temperaturen mit steigendem α auch die Menge des gebildeten Methan zunimmt, ist für hohe Temperaturen wieder eine Unterscheidung für verschiedene β möglich. Nach der deutlichen Zunahme des Methangehaltes zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 6$ kommt es für hohe Verdünnungen mit Argon zur Ausbildung eines Plateaus, ja sogar teilweise wieder zur Abnahme des Methangehaltes mit steigendem α . Niedrige Werte von β ziehen hingegen stets eine Zunahme des Methangehaltes mit α nach sich.

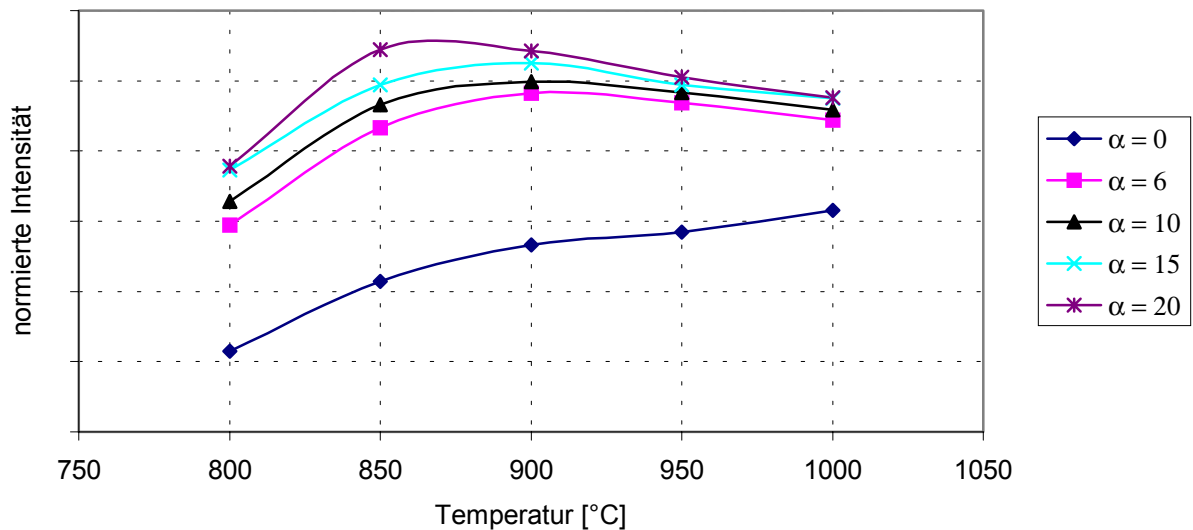


Abbildung 4.18: Normierte Intensitäten von CH_4 bei $\beta = 15$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Wasserstoffeinfluß auf die Bildung bzw. den Verbrauch von Methan wird durch die Temperaturabhängigkeit der normierten Intensitäten nochmals verdeutlicht. Erstens beschleunigt Wasserstoff die Bildung von Methan im Einklang mit dem verstärkten Abbau von MTS. Zweitens bewirkt Wasserstoff eine Reduzierung des Methangehaltes mit weiter steigenden Temperaturen entweder durch Abfangen von Methanvorläufern oder durch Begünstigung dessen Zersetzung. Die Ausbildung eines Maximums des Methangehaltes in Abhängigkeit von der Temperatur geht einher mit der zunehmenden Abscheiderate von C bzw. SiC, da andere kohlenstoffhaltige Species nicht gebildet werden.

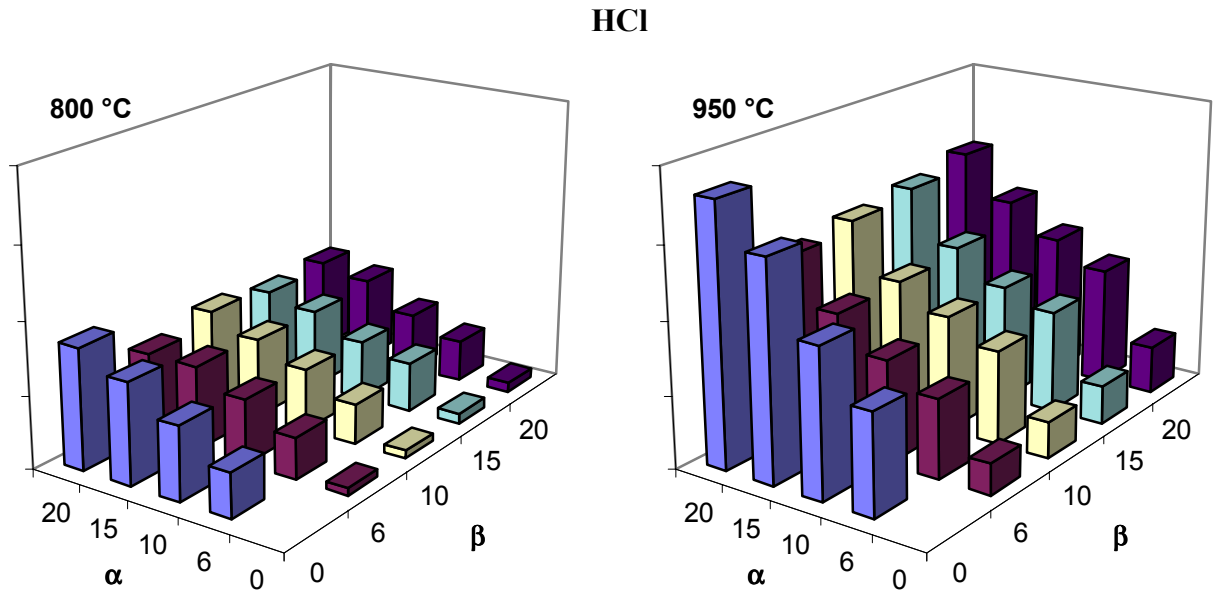


Abbildung 4.19: Normierte Intensitäten von HCl bei 800 °C und 950 °C in Abhängigkeit von α und β

Nach der idealisierten Bruttogleichung der MTS-Pyrolyse (2.8) entsteht HCl als einziges Nebenprodukt. Wie weit diese Gleichung jedoch vom tatsächlichen Verlauf der Reaktion entfernt ist, muß nicht nochmals erläutert werden.

Der HCl-Gehalt in der CVD-Gasphase ist besonders stark vom Wasserstoffüberschuß α abhängig, wie aus Abbildung 4.19 hervorgeht. Bei Thermolysetemperaturen bis 900 °C fällt vor allem der Sprung von $\alpha = 0$ auf $\alpha = 6$ auf, der sich für 950 °C und 1000 °C relativiert. Die hohen Werte für $\beta = 0$ müssen mit den für MTS genannten Einschränkungen betrachtet werden. Die Abhängigkeit des HCl-Gehaltes von α läßt sich nicht in einen direkten Zusammenhang mit dem MTS-Gehalt bringen, demzufolge müssen weitere Reaktionen zu dessen Bildung führen. Die

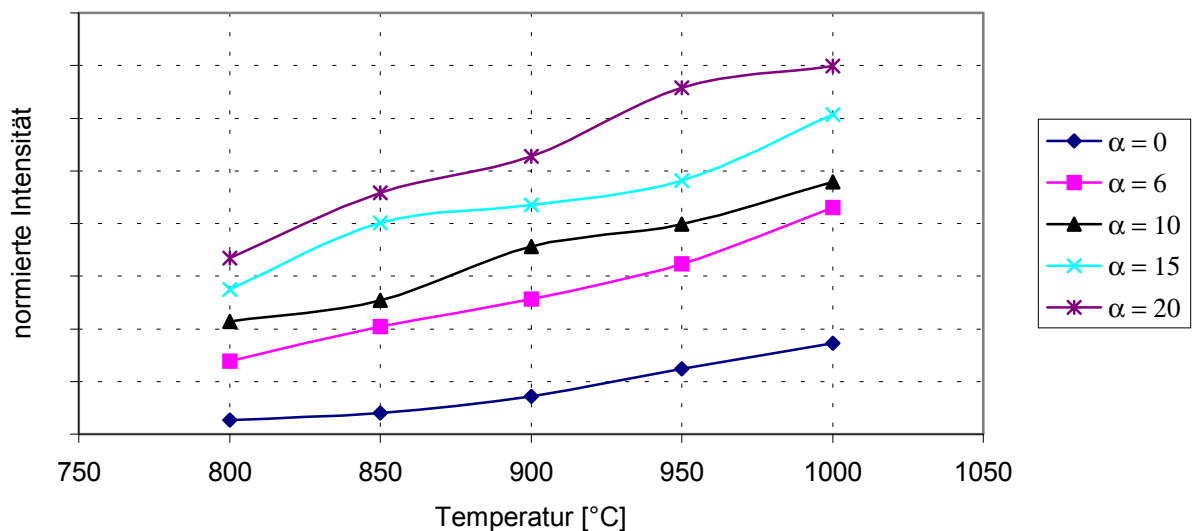


Abbildung 4.20: Normierte Intensitäten von HCl bei $\beta = 10$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Verdünnung mit Argon führt zu einem leichten Anstieg des HCl-Gehaltes bei allen Temperaturen.

Der gleichmäßige Anstieg der Konzentration in der Gasphase mit der Temperatur nach Abbildung 4.20 ist nur für HCl zu finden. Der HCl-Gehalt steigt dabei mit fallenden Gehalten der anderen Species bei höheren Temperaturen. HCl steht somit offensichtlich am Ende mehrerer Folgereaktionen.

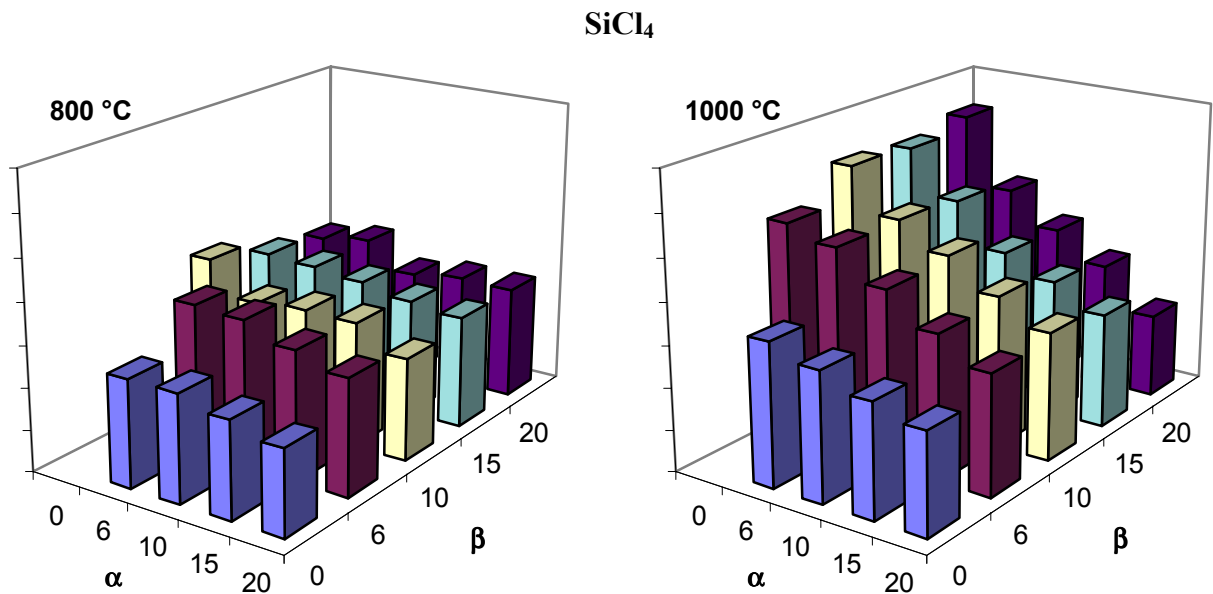


Abbildung 4.21: Normierte Intensitäten von SiCl₄ bei 800 °C und 1000 °C in Abhängigkeit von α und β

SiCl₄ war wie bei der Onlineanalytik [73] auch bei den in situ-Untersuchungen stets in der Gasphase bei der MTS-Thermolyse in großen Mengen nachweisbar. Doch genau dieses starke Auftreten von SiCl₄ erschwerte dessen Erfassung. Das Spektrum der CVD-Gasphase in Abbildung 4.14 zeigt, daß selbst bei hohen Verdünnungen die Extinktion im Bereich von ν_3 des SiCl₄ über einen Wert von 2 steigt und sich somit einer exakten quantitativen Auswertung entzieht. Andere Species wie HSiCl₃ und MTS absorbieren ebenfalls in diesem Spektralbereich. Zur Bestimmung des SiCl₄-Gehaltes verblieb damit nur die Kombinationsschwingung $\nu_1 + \nu_4$, welche gut reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Nicht auswertbar in Bezug auf SiCl₄ waren nur die Spektren von $\alpha = 0$ und $\beta = 6$ bei 800 °C.

Die normierten Intensitäten von SiCl₄ in Abbildung 4.21 zeigen eine mit der Temperatur zunehmende Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuß. Zu beachten ist hier die umgekehrte Reihenfolge der α -Werte. Demzufolge wird die Bildung von SiCl₄ durch Wasserstoff gehemmt, oder dessen Verbrauch beschleunigt. Die Verdünnung des Reaktionssystems mit Argon hat nur wenig Einfluß auf den SiCl₄-Gehalt. Generell ist hier eine leichte Abnahme der normierten

Intensität des SiCl_4 mit der Verdünnung zu beobachten. In Einzelfällen kommt es bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen zum umgekehrten Effekt.

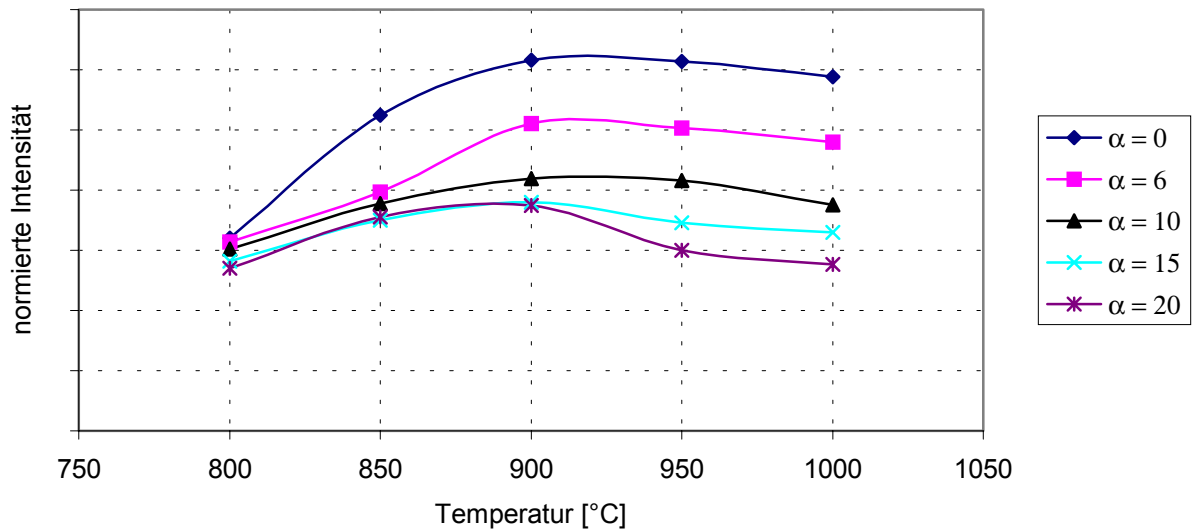


Abbildung 4.22: Normierte Intensitäten von SiCl_4 bei $\beta = 15$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie für CH_4 ist auch bei SiCl_4 ein Konzentrationsmaximum bei der Temperaturabhängigkeit zu finden. Die Lage des Maximums bei 900 °C ist dabei unabhängig von der Eduktgasphasenzusammensetzung. Zusammen mit den Aussagen über andere siliciumhaltige Species wird auch hier die Ausbildung eines Maximums über eine verstärkte Abscheidung von Si bzw. SiC erklärt. Die Lage der Kurven ist genau entgegengesetzt zu CH_4 . Erwartungsgemäß werden wasserstofffreie Species in einer wasserstoffarmen Gasphase bevorzugt gebildet.

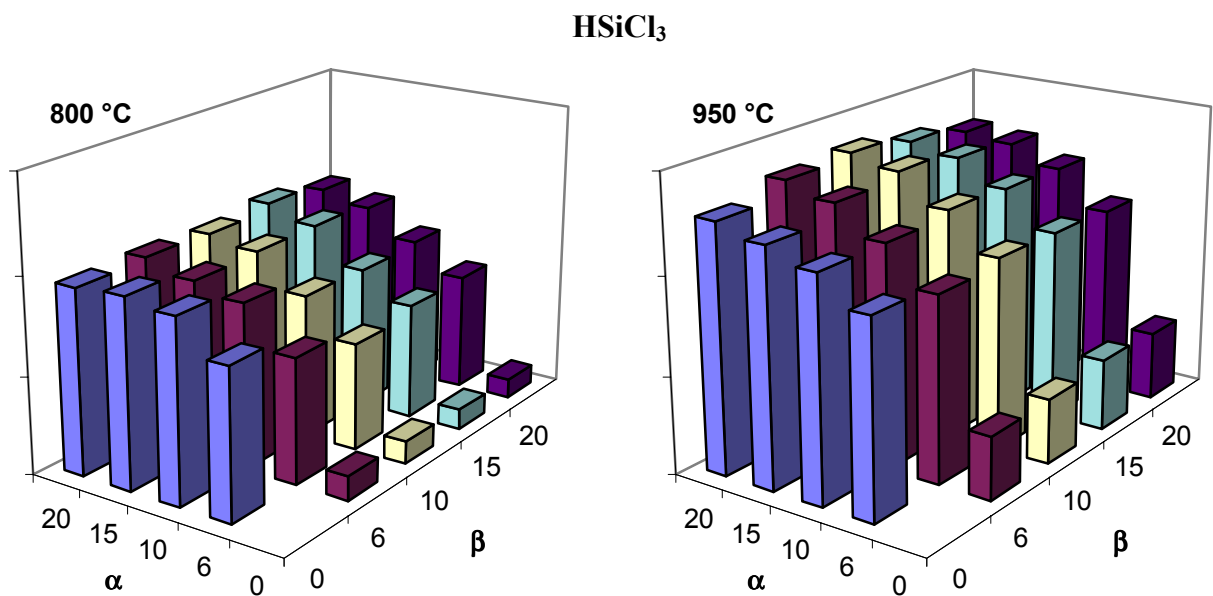


Abbildung 4.23: Normierte Intensitäten von HSiCl_3 bei 800 °C und 950 °C in Abhängigkeit von α und β

Der zweite Vertreter der Chlorsilane, das HSiCl_3 , konnte mit Hilfe der Si–H-Valenzschwingung in jedem Fall klar identifiziert und ungestört quantifiziert werden. Im Gegensatz zu SiCl_4 sind die normierten Intensitäten des HSiCl_3 in Abbildung 4.23 weniger fehlerbehaftet und ergeben bei allen Temperaturen ein gleichmäßiges Bild mit deutlichen Trends. Wie bei den bisher betrachteten Species ist auch der HSiCl_3 -Gehalt in der Gasphase nur wenig von der Verdünnung mit Argon abhängig. Für höhere Temperaturen ist für große Werte von α ein Maximum der HSiCl_3 -Konzentration bei $\beta = 10$ zu beobachten. Dieser Effekt tritt bei allen Chlorsilanen auf, jedoch nicht bei CH_4 und HCl . Ein Fehler bei der Eduktgasaufbereitung kann deshalb ausgeschlossen werden. Bemerkenswert ist ebenfalls der Übergang von $\beta = 0$ auf $\beta = 6$, dessen Einfluß auf den Gehalt aller anderen erfaßten Species nicht temperaturabhängig ist. Während bei niedrigen Temperaturen in reiner Wasserstoffatmosphäre HSiCl_3 verstärkt registriert wird, kommt dieser Trend für höhere Temperaturen zum Erliegen bzw. kehrt sich um.

Ein steigender Wasserstoffüberschuß α führt stets zum Ansteigen des HSiCl_3 -Gehaltes in der Gasphase. Auffällig ist dabei der Sprung von $\alpha = 0$ auf $\alpha = 6$, der bei keiner Species eine so große relative Veränderung hervorrief. Mit weiter steigendem α nimmt der HSiCl_3 -Gehalt weit weniger deutlich zu.

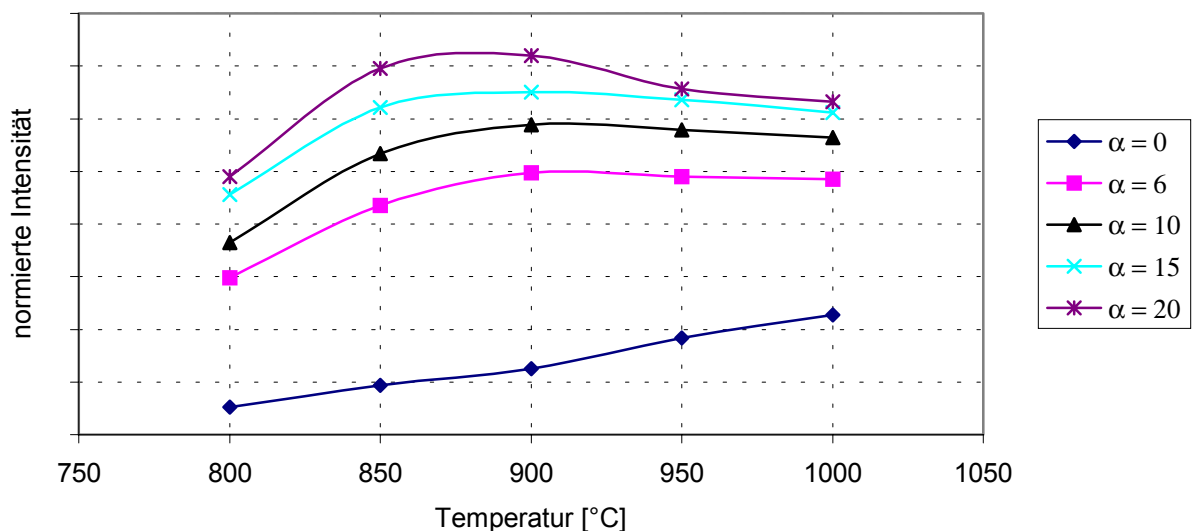


Abbildung 4.24: Normierte Intensitäten von HSiCl_3 bei $\beta = 15$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 4.24 hebt nochmals den erwähnten Sprung hervor. Die Kurvenverläufe ähneln denen des Methans, auch hier ist die Ausbildung eines Maximums bei 900 °C zu beobachten. Im Unterschied zu Methan liegen die Kurven für unterschiedliche Wasserstoffanteile wesentlich weiter auseinander. Die Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil nimmt bis 850 °C zu und mit

steigender Temperatur dann wieder ab. Dies läßt wieder den Schluß zu, daß sowohl die Bildung als auch der Verbrauch des HSiCl_3 von Wasserstoff beeinflusst werden.

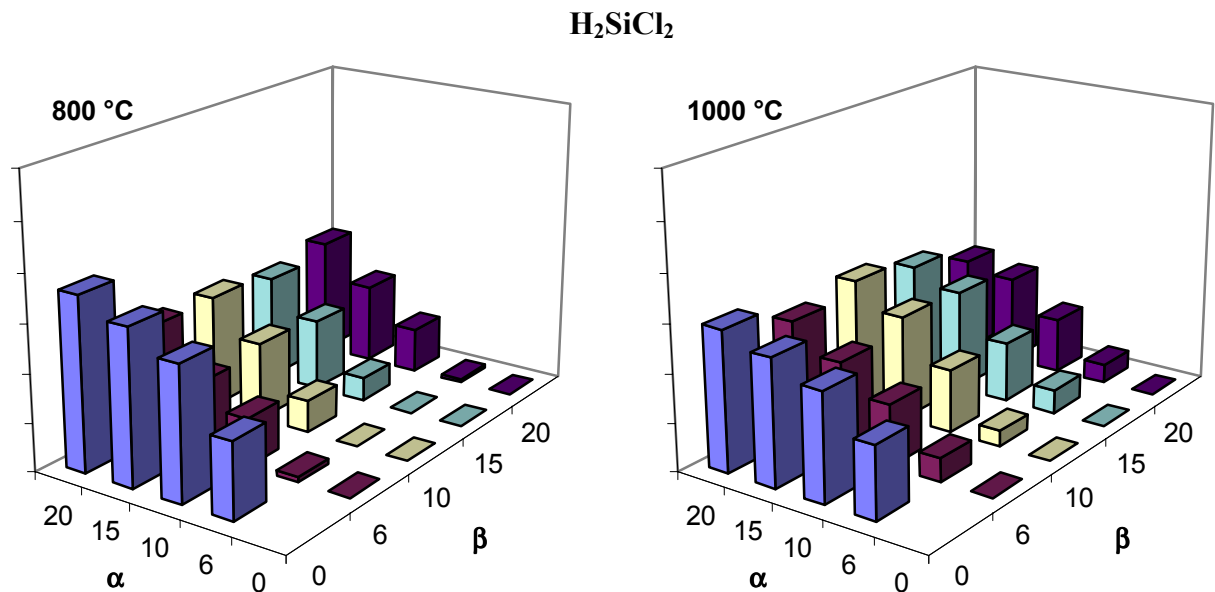


Abbildung 4.25: Normierte Intensitäten von H_2SiCl_2 bei 800 °C und 1000 °C in Abhängigkeit von α und β

Dritter und letzter Vertreter der nachgewiesenen Chlorsilane ist das H_2SiCl_2 . Die zur Auswertung verwendete Bande bei 877 cm^{-1} (ν_8) lag bei hohen HSiCl_3 - oder MTS-Konzentrationen zwar an der kurzwelligen Flanke von deren Banden, führte aber dennoch zu den besten Ergebnissen. Die geringe absolute Konzentration des H_2SiCl_2 in der CVD-Gasphase zog teilweise eine Nichtbeachtung dieser Species in anderen Arbeiten nach sich. [46–48] Trotz der geringen Konzentration gelang es, auch für H_2SiCl_2 Abhängigkeiten nach bekanntem Schema zu finden.

Sehr gut zu erkennen ist die fast lineare Abhängigkeit des H_2SiCl_2 -Gehaltes vom Wasserstoffüberschuß α . Für $\alpha = 0$ war in keinem Fall H_2SiCl_2 nachzuweisen. Bei 800 °C und $\alpha = 6$ lag der H_2SiCl_2 -Gehalt fast bei 0. Ab 850 °C waren die selben Trends zu finden, wie sie in Abbildung 4.25 für 1000 °C dargestellt sind.

Ein Einfluß der Verdünnung mit Argon (β) ist wie bei den anderen Chlorsilanen kaum erkennbar. Wie bei HSiCl_3 tritt hier ebenfalls ein schwaches Maximum für $\beta = 10$ bei höheren Temperaturen auf. Dem besonders starken Auftreten des H_2SiCl_2 bei $\beta = 0$ ist aus dem bereits bei MTS diskutierten Grund keine Bedeutung zuzumessen.

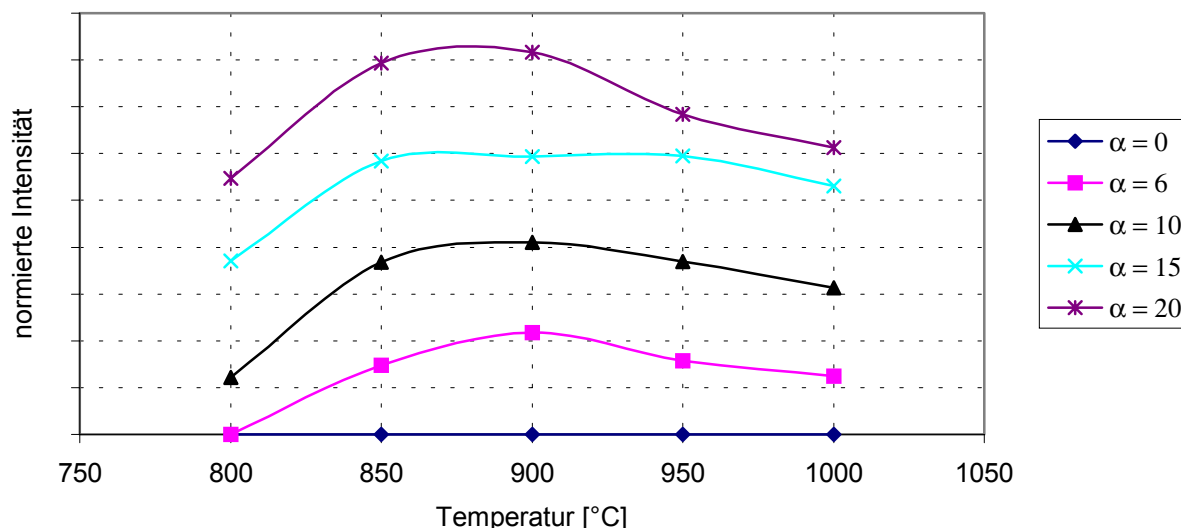


Abbildung 4.26: Normierte Intensitäten von H_2SiCl_2 bei $\beta = 15$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der H_2SiCl_2 -Gehalte weist wiederum ein Maximum bei 900 °C auf. Abbildung 4.26 verdeutlicht die starke Abhängigkeit der H_2SiCl_2 -Konzentration in der Gasphase vom Wasserstoffüberschuß. Wie bei keiner der bisher erfaßten Species ist der Abstand der Kurven nahezu konstant.

Weitere 4 Species konnten unter bestimmten Bedingungen in der CVD-Gasphase nachgewiesen werden. Die bisher erörterten Thermolyseprodukte ließen sich als Abbauprodukte des MTS bezeichnen, da hier stets Silicium und Kohlenstoff voneinander getrennt wurden und die Zahl der Atome im Molekül kleiner als die des MTS war. Für zwei der gefundenen Species gilt das nicht, dabei handelt es sich um das Methyldichlorsilan [MDS, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$] und das Dimethyldichlorsilan [DMDS, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$].

Der Nachweis von MDS war nur bei niedrigen Temperaturen bis 850 °C, hohen MTS-Ausgangsstoffmengen und niedrigen Wasserstoffanteilen möglich. Im Si–H-Valenzschwingungsgebiet wurde unter diesen Bedingungen eine Bande bei 2218 cm^{-1} gefunden, die nach [112] und einem gemessenen Vergleichsspektrum eindeutig dem MDS zugeordnet werden konnte. Neben der MDS-Bande ist in Abbildung 4.27 ebenfalls der Q-Zweig der Si–H-Schwingung des HSiCl_3 bei 2260 cm^{-1} mit den zugehörigen heißen Übergängen bei 2247 cm^{-1} und 2235 cm^{-1} erkennbar. Bemerkenswert für die Bildung des MDS ist die Tatsache, daß es nur unter wasserstoffarmen Bedingungen nachweisbar ist, obwohl im Vergleich zu MTS ein Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wurde.

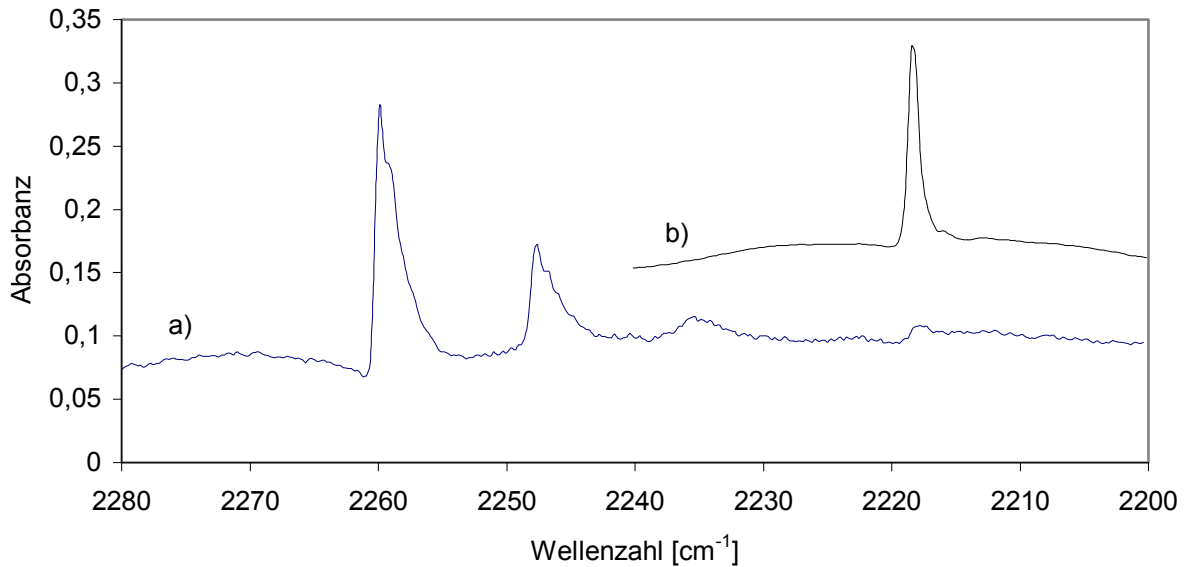


Abbildung 4.27: a) IR-Spektrum der CVD-Gasphase ($\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 0$, $\beta = 6$), Gebiet der Si–H-Valenzschwingungen; b) Ausschnitt des MDS-Spektrums

DMDS war bis $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weiterhin unter den selben Bedingungen wie für das MDS beschrieben nachweisbar. Neben der in Abbildung 4.28 b) dargestellten Bande der symmetrischen Si–C-Valenzschwingung bei 690 cm^{-1} stand keine weitere Bande zum Nachweis zur Verfügung, da das DMDS-Spektrum dem MTS-Spektrum sehr ähnlich ist, bzw. von anderen Species wie Methan überlagert wird. Abbildung 4.28 a) zeigt den langwelligen Bereich des IR-Spektrums der CVD-Gasphase ohne Wasserstoffzugabe. Zwischen den Absorptionen des HSiCl_3 , MTS und SiCl_4 ist oben genannten Bande des DMDS erkennbar. Die Übereinstimmung der Bandenlage mit dem Vergleichsspektrum und eine gleichzeitige Anhebung der Basislinie

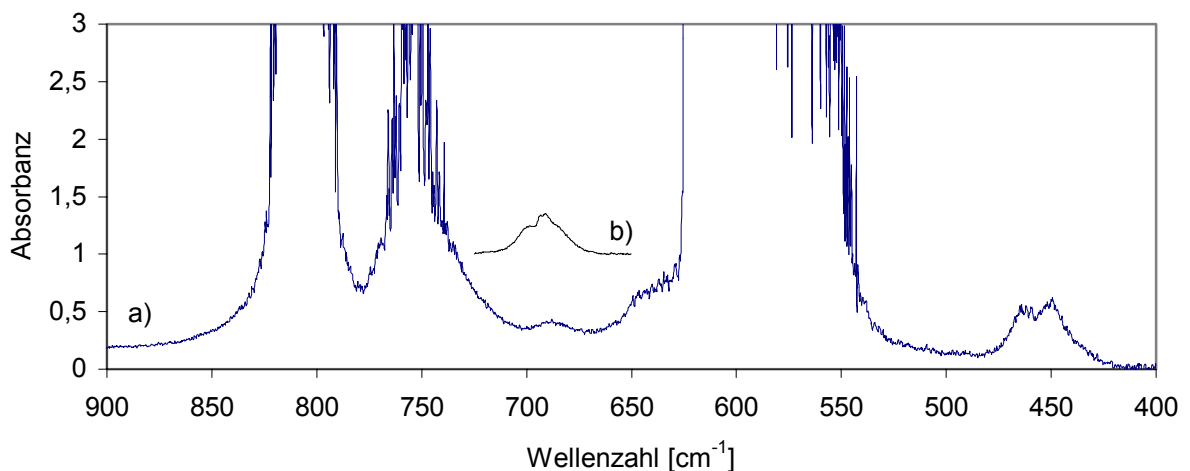


Abbildung 4.28: a) IR-Spektrum der CVD-Gasphase ($\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 0$, $\beta = 10$), langwelliger Bereich; b) Ausschnitt des DMDS-Spektrums

des R-Zweiges der CH_4 -Deformationsschwingung bei 1400 cm^{-1} beweisen das Auftreten von DMDS bei der MTS-Thermolyse. Die asymmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppen des DMDS tritt im Vergleichsspektrum bei 1403 cm^{-1} auf. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Banden im Vergleichsspektrum und in situ-Spektrum stimmen überein. Abbildung 4.28 a) bringt hier nochmals zum Ausdruck, warum die Auswertung der Spektren nur wie in Abschnitt 3.3 erläutert möglich war. Durch überlagerte Banden und hohe Konzentrationen mehrerer Species verblieben im langwelligen Bereich nur schmale Fenster zur Auswertung.

Der Nachweis des Dichlorsilylens $[\text{SiCl}_2]$ gelang bei Temperaturen ab 900 °C in wasserstofffreier Atmosphäre. Die ständige Anwesenheit von HSiCl_3 erschwerte dabei, eindeutige Aussagen über die Anwesenheit von SiCl_2 zu treffen. Die Analyse der P-R-Struktur der Bande des HSiCl_3 bei 500 cm^{-1} ermöglichte dennoch das Auffinden von SiCl_2 . Eine Normierung verschiedener Spektren auf die gleiche Intensität der Si–H-Valenzschwingung des HSiCl_3 verdeutlichte dabei die kurzwellige Verschiebung und die Intensitätszunahme der oben genannten P-R-Struktur unter bestimmten Bedingungen, die nur durch das Auftreten von SiCl_2 erklärt werden können (vgl. Abschnitt 4.1.3). Für diese Auswertung wurden nur Spektren verwendet, die von vorn herein ähnliche Intensitäten des HSiCl_3 aufwiesen und bei ein und derselben Temperatur gemessen wurden, um apparatetechnische und temperaturbedingte Fehlerquellen auszuschließen. Der Nachweis des SiCl_2 ist somit als gesichert anzusehen. Über das Auftreten von SiCl_2 bei anderen Eduktgasphasenzusammensetzungen lassen sich mit der verwendeten Apparatur keine sicheren Aussagen treffen.

Letzte nachgewiesene Species bei den MTS-Thermolysen war das Acetylen $[\text{C}_2\text{H}_2]$. Ausschließlich bei 1000 °C und in wasserstofffreier Umgebung war eine scharfe Bande bei 729 cm^{-1} zu beobachten, welche zunächst als Nachweis für CH_3Cl interpretiert wurde. Referenzspektren und die Thermolyse von CH_3Cl zeigten jedoch, daß es sich hier nicht um CH_3Cl , sondern um C_2H_2 handelt.

Weitere Species waren in situ-IR-spektroskopisch in der CVD-Gasphase nicht nachweisbar. Neben C_2H_6 , C_2H_4 und Si_2Cl_6 war es ebenfalls nicht möglich, das in einigen Arbeiten [45, 46] erwähnte CH_3Cl zu detektieren. Eine rechnergestützte Auswertung unter Zuhilfenahme der Referenzspektren führte zum selben Ergebnis. Auch Radikale wie $\bullet\text{CH}_3$ oder $\bullet\text{SiCl}_3$ konnten nicht nachgewiesen werden. Die temperaturabhängigen Referenzspektren des CH_4 ermöglichten die Identifizierung zusätzlich auftretender Banden, wie sie für das $\bullet\text{CH}_3$ bei 3162 und 1396 cm^{-1}

nach Matrixisolationsstudien [113, 114] erwartet werden. In allen Fällen entsprachen jedoch die Spektren der CVD-Gasphase exakt den korrespondierenden Referenzspektren.

Die genauen Aussagen über die Nachweisbarkeit des $\bullet\text{CH}_3$ sind nicht auf das $\bullet\text{SiCl}_3$ übertragbar. Für $\bullet\text{SiCl}_3$ wurden wiederum mittels Matrixisolation die Wellenzahlen $582,0$ und $578,5\text{ cm}^{-1}$ [115] für die beiden häufigsten Chlorisotopenverteilungen ermittelt. Eine Verschiebung der Absorption gegenüber Gasphasenspektren ist zu vermuten. Für HSiCl_3 beträgt sie etwa $+3\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich eigener Messungen mit [115]. Selbst bei Berücksichtigung der Verschiebungen fällt die Absorption des $\bullet\text{SiCl}_3$ mit der intensivsten, breiten Bande des MTS bei $577,8\text{ cm}^{-1}$ zusammen. Diese Bande wiederum verschmolz mit denen des SiCl_4 und des HSiCl_3 (vgl. Abbildung 4.28) und trat nur in seltenen Fällen bei niedriger Temperatur und hoher Verdünnung als einzelnes Maximum hervor. Das gesamte Erscheinungsbild des Bereichs der asymmetrischen Si–Cl-Valenzschwingungen korrelierte jedoch mit dem MTS-Gehalt in der Gasphase. Mit Sicherheit kann das Auftreten einer weiteren, nicht vom MTS stammenden Bande bei niedrigen MTS-Gehalten ausgeschlossen werden. Bei hohen MTS-Gehalten entzog sich dieser Spektralbereich jeglicher Auswertung. Die symmetrische Valenzschwingung, die bei $467,8$ bzw. $470,2\text{ cm}^{-1}$ erwartet wird, ist um ein Vielfaches schwächer und liegt wiederum im Störbereich der entsprechenden Bande des MTS. Die oben getroffenen Aussagen gelten auch hier. Grundsätzlich ist davon auszugehen, daß $\bullet\text{SiCl}_3$ nicht in den teilweise angenommen Mengen in der CVD-Gasphase vorkommt. Es muß jedoch die Möglichkeit eingeräumt werden, daß unter Grenzbedingungen ($\alpha = 0$) ähnlich dem SiCl_2 auch $\bullet\text{SiCl}_3$ gebildet wird.

4.3 Thermolysen auftretender Species

Die Auswertung der MTS-Thermolysen zeigte verschiedene Abhängigkeiten der auftretenden Species von der Temperatur und Eduktgaszusammensetzung. Mögliche Reaktionsfolgen sollten mit Hilfe von Thermolysen einzelner Verbindungen näher bestimmt werden. Die Starttemperatur wurde dabei jeweils so niedrig gewählt, daß der Beginn der Thermolyse zu beobachten war. Aufschluß über Wasserstoffquellen einzelner Species lieferten die Versuche mit Deuterium.

Im Vordergrund stand hier die Klärung der Reaktions- und Bildungsmöglichkeiten einzelner Species und nicht deren Menge. Die Thermolysen wurden deshalb nach spektroskopischen Gesichtspunkten optimiert, um die besten qualitativen Aussagen über gebildete bzw. nicht gebildete Species zu erhalten. Diese Optimierung wurde über unterschiedliche Eduktgaszusammensetzungen realisiert. Das Verhältnis Wasserstoff zu Precursor blieb dabei konstant.

4.3.1 Thermolyse von HSiCl_3

Die Thermolyse von HSiCl_3 wurden mit Argon, mit Argon und Wasserstoff und mit Argon und Deuterium durchgeführt. Abbildung 4.29 zeigt die Abhängigkeit der auftretenden Species von der Temperatur bei der HSiCl_3 -Thermolyse in Argon.

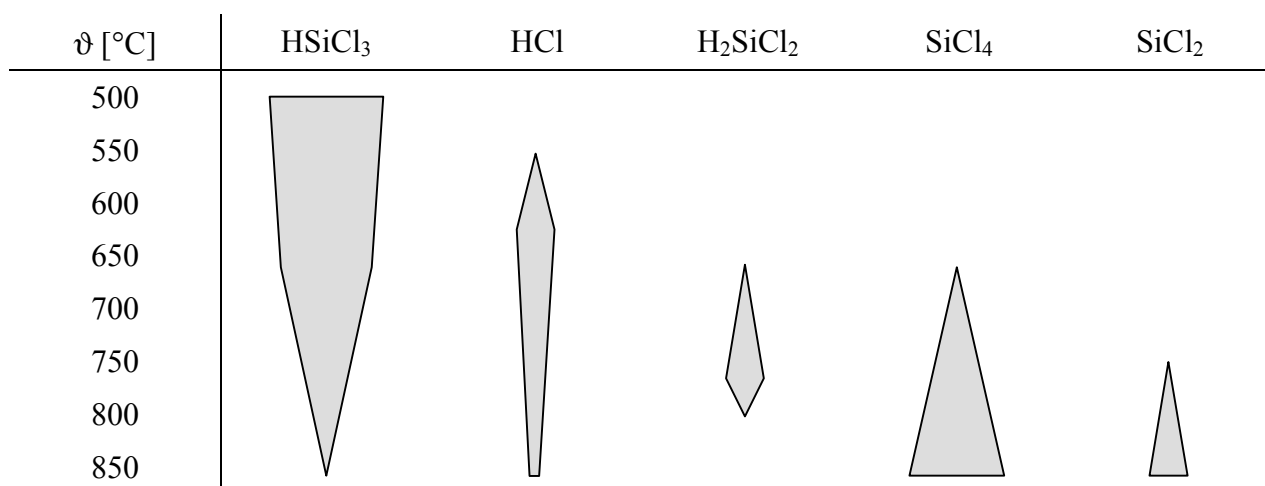


Abbildung 4.29: Nachgewiesene Species bei der Thermolyse von HSiCl_3 in Argon in Abhängigkeit von der Temperatur⁶

⁶ Die in dieser und den folgenden Abbildungen verwendeten Polygone verdeutlichen den Verlauf des Auftretens verschiedener Species. Quantitative Angaben waren aufgrund der beschriebenen, veränderlichen Eduktgaszusammensetzung nicht realisierbar.

Eine signifikante Zersetzung des HSiCl_3 beginnt in Argonatmosphäre bei $700\text{ }^\circ\text{C}$. HCl ist ab $550\text{ }^\circ\text{C}$ nachweisbar, tritt aber nur in geringsten Mengen auf. Während im mittleren Temperaturbereich noch H_2SiCl_2 nachzuweisen ist, steigt mit der Temperatur der Anteil der wasserstofffreien Chlorsilane SiCl_4 und SiCl_2 . Eine frühere Bildung von SiCl_2 kann nicht ausgeschlossen werden. Der eindeutige Nachweis gelang erst ab $750\text{ }^\circ\text{C}$. Bemerkenswert ist hier der „Verlust“ an Wasserstoff in der Gasphase, wie er ebenfalls von Heinrich [73] festgestellt wurde, der sich nur über die Bildung von H_2 erklären läßt.

Bei Zugabe von Wasserstoff waren die selben Species nachweisbar, wie ohne Wasserstoff. Erwartungsgemäß änderte sich jedoch deren Konzentrationsverlauf nach Abbildung 4.30.

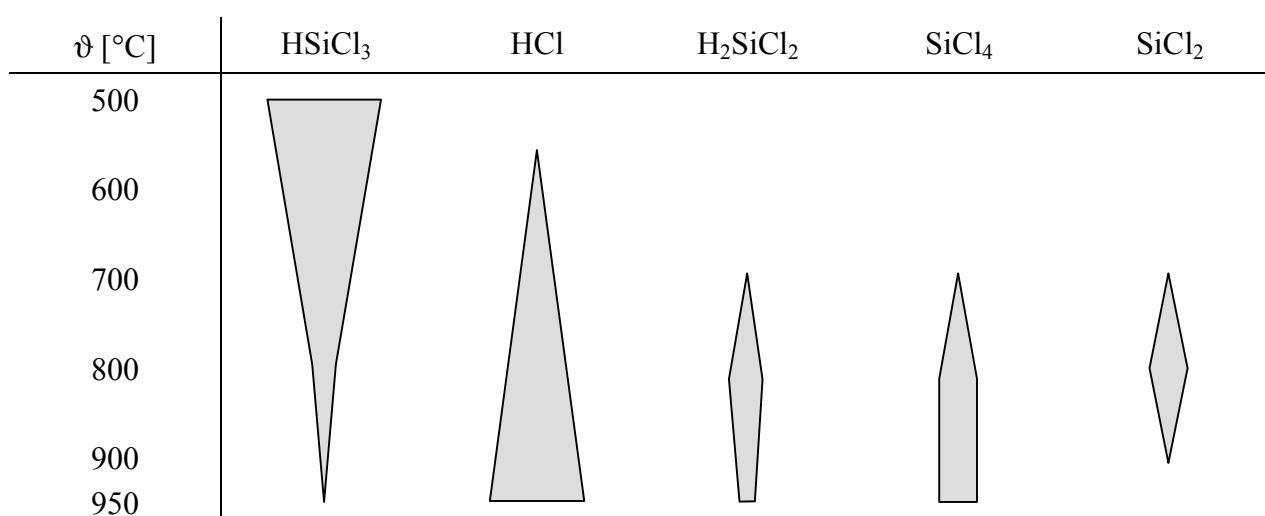
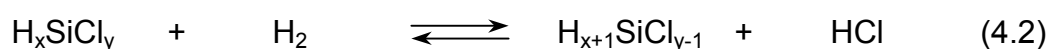


Abbildung 4.30: Nachgewiesene Species bei der Thermolyse von HSiCl_3 in Argon mit Wasserstoffzusatz in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Zersetzung von HSiCl_3 wurde durch Wasserstoff beschleunigt. H_2SiCl_2 konnte hier ähnlich den MTS-Thermolysen bis in den höchsten Temperaturbereich nachgewiesen werden. Den Vorhersagen entsprechend wurde SiCl_4 nur vermindert gebildet. Eine stetige Zunahme war nur für HCl zu verzeichnen.

In beiden Versuchsreihen waren übereinstimmend mit den MTS-Thermolysen keine weiteren Chlorsilane nachweisbar. Die einfache Chlorsilanchemie nach Gleichung 4.2 bricht demnach bei $x = 1$ ab oder läuft nicht in jedem Fall nach diesem Schema ab.



Die Entstehung von SiCl_2 bleibt hier zunächst unberücksichtigt. Der Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium war ein wertvolles Instrument zur Aufklärung ablaufender Reaktionen.

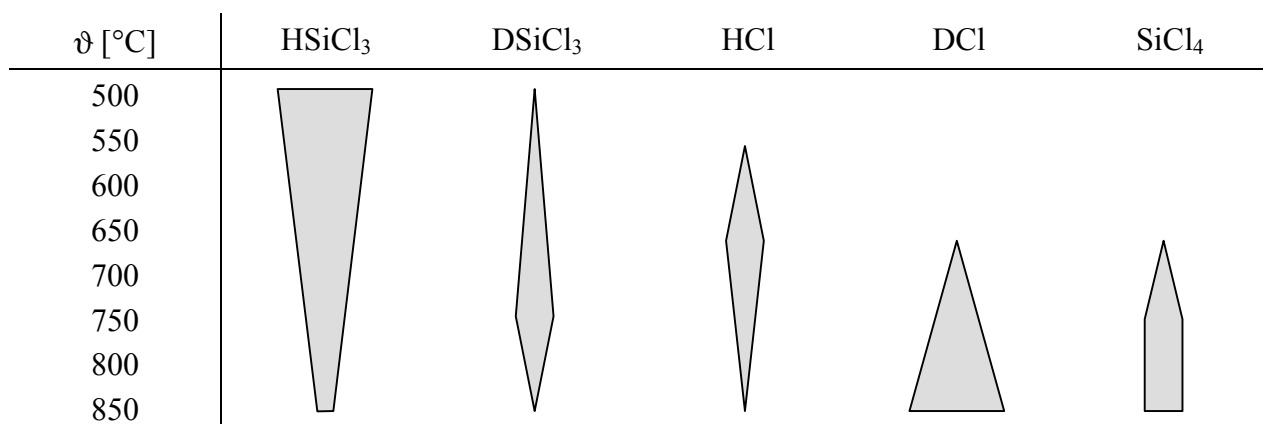


Abbildung 4.31: Nachgewiesene Species bei der Thermolyse von HSiCl₃ in Argon mit Deuteriumzusatz in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 4.31 zeigt die nachgewiesenen Species bei der HSiCl₃-Thermolyse mit Deuterium. Bereits bei 500 °C war die Si–D-Valenzschwingung des DSiCl₃ bei 1644,3 cm⁻¹ zu beobachten. Da keine weiteren Species nachzuweisen waren, handelt es sich hier offenbar um eine einfache Austauschreaktion von H gegen D. Diese Reaktionen konnten später auch bei Thermolysen von HCl und CH₄ beobachtet werden und fordern somit eine kritische Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse. Deuterierte Verbindungen können auf verschiedenen Wegen entstehen. Deshalb ist die Aussagekraft deren Nachweises nicht so hoch zu bewerten. Im Gegensatz dazu können wasserstoffhaltige Species nur aus direkten Reaktion des Precursors oder einer entsprechenden Folgereaktion gebildet werden. Eindeutige Informationen sind somit fast ausschließlich aus dem Nachweis nicht deuterierter Species zu gewinnen.

Die Beobachtung von HCl bei 550 °C und weiter steigenden Temperaturen kann nur durch eine direkte Reaktion des HSiCl₃ erklärt werden. Da keine weiteren Chlorsilane gebildet wurden, kommt hier nur die Reaktion

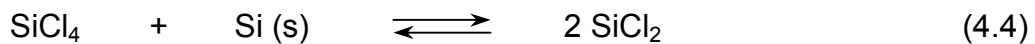


in Frage. [61] Der Nachweis von SiCl₂ war neben DSiCl₃ nicht möglich, da die Anwesenheit von DSiCl₃ zu untrennbaren Überlagerungen im Spektrum führte.

Mit steigender Temperatur wurden ab 700 °C analog zur Thermolyse in Wasserstoff SiCl₄ und DCl gebildet. Die Dichlorsilane H₂SiCl₂, HDSiCl₂ und D₂SiCl₂ waren nicht nachweisbar, wobei die beiden Erstgenannten mit Sicherheit ausgeschlossen werden können.

4.3.2 Thermolyse von SiCl_4

Weitere Untersuchungen zur Chlorsilanchemie in der Gasphase wurden mit Thermolysen von SiCl_4 in Argon und Wasserstoff durchgeführt. Die Reaktionsmöglichkeiten von SiCl_4 in wasserstofffreier Atmosphäre sind eingeschränkt. So konnten bei der Thermolyse von SiCl_4 in Argon außer einer Spur SiCl_2 bei 950 °C keine weiteren Species nachgewiesen werden. Die Bildung von SiCl_2 läßt sich mit der Reaktion des SiCl_4 mit vorher im Reaktor abgeschiedenem Silicium



nach [67, 68] beschreiben.

Abbildung 4.32 gibt die nachgewiesenen Species bei der Thermolyse von SiCl_4 mit Wasserstoffzusatz wieder. Es handelt sich hier um die gleichen 5 Verbindungen, die bereits bei

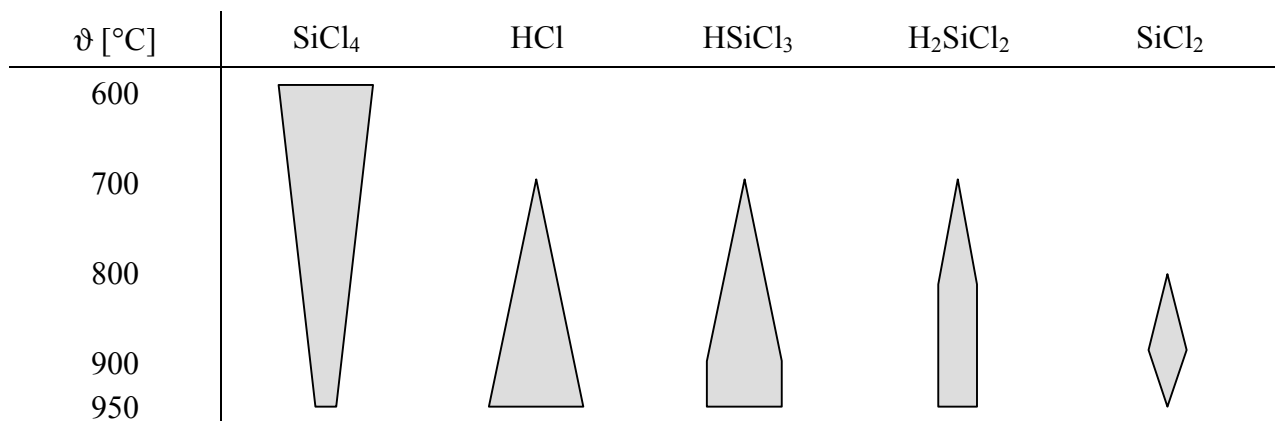


Abbildung 4.32: Nachgewiesene Species bei der Thermolyse von SiCl_4 in Argon mit Wasserstoffzusatz in Abhängigkeit von der Temperatur

der Thermolyse von HSiCl_3 gefunden wurden. Vergleichende Betrachtungen der Thermolysen von SiCl_4 und HSiCl_3 erlauben den Schluß, daß bei hohen Temperaturen der eingesetzte Precursor keinen wesentlichen Einfluß auf die Gasphasenzusammensetzung hat. Die Reaktionen der Chlorsilane untereinander nach Gleichung 4.2 beschränken sich demnach auf $x = 0$ und $x = 1$. H_3SiCl und SiH_4 waren in keinem Fall zu beobachten. Der Abbruch dieser Reihe nach H_2SiCl_2 ist ein Indiz für die zentrale Rolle des SiCl_2 , dessen Bildung ebenfalls nach Gleichung 4.5 erwartet wird. [60, 116]



4.3.3 Thermolyse von CH_4

Wie bereits bei der Aufnahme der temperaturabhängigen Referenzspektren festgestellt wurde, erwies sich CH_4 auch bei hohen Temperaturen als stabile Species. So konnte bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ keine signifikante Abnahme des Methangehaltes in der Gasphase beobachtet werden. Ebenso war die Bildung anderer Kohlenwasserstoffe nicht nachweisbar.

Durch Zugabe von Deuterium zum Eduktgasgemisch gelang es, verschieden deuterierte Methane zu erzeugen. Damit eröffnete sich eine einfache Möglichkeit, Vergleichsspektren unterschiedlicher Methanspecies zu erhalten. Bei der Thermolyse von CH_4 in Deuteriumatmosphäre waren ab $800\text{ }^\circ\text{C}$ die ersten beiden Deuterierungsstufen nachweisbar, ab $900\text{ }^\circ\text{C}$ wurden zusätzlich CHD_3 und CD_4 gefunden. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen zu den deuterierten Methanen begannen in den 30er Jahren, welche in [102] zusammengefaßt sind, und dauern in Form der Hochauflösungsspektroskopie bis heute an [117, 118].

Beim Übergang von CH_4 zu CH_3D und weiter zu CH_2D_2 nimmt mit der Symmetrie die Zahl der entarteten Normalschwingungen ab, so daß die Zahl der IR-spektroskopisch zu beobachtenden Schwingungsübergänge von 2 über 6 auf 8 steigt. Gleiches gilt entsprechend für den Übergang von CD_4 zu CH_2D_2 .

In den Gasphasenspektren während der Thermolyse konnten bis zu 15 Banden der unterschiedlich deuterierten Methane gefunden werden. Abbildung 4.33 verdeutlicht dabei die klare Trennung der Isotope vor allem bei den Valenzschwingungen.

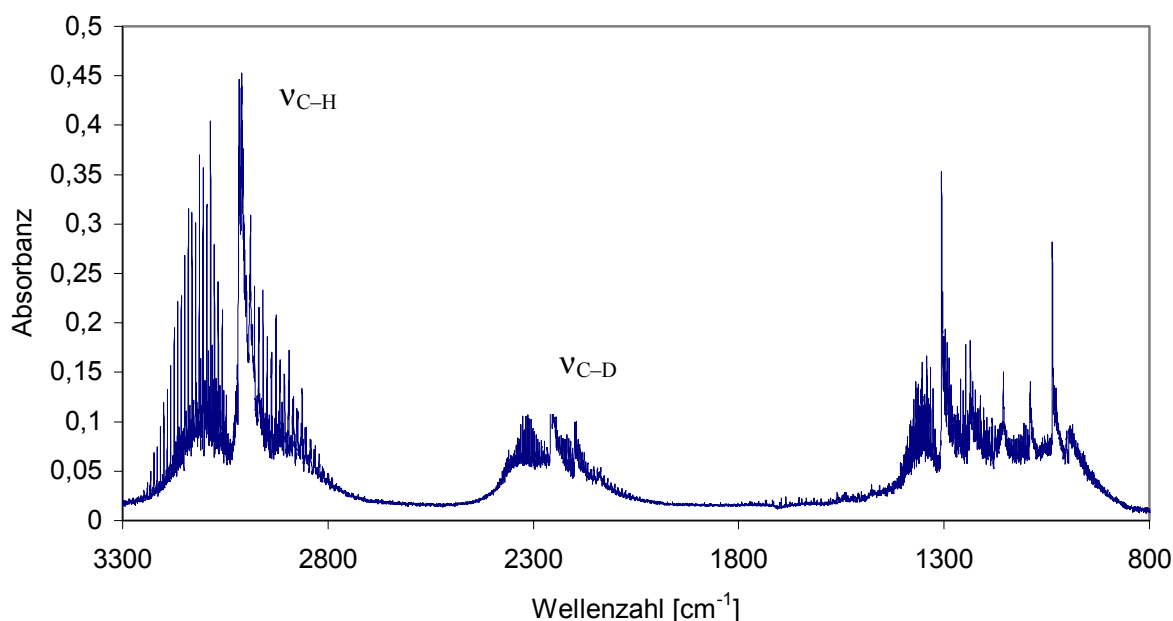


Abbildung 4.33: IR-Spektrum der Thermolyse von CH_4 in Deuterium ($\vartheta = 900\text{ }^\circ\text{C}$)

4.3.4 Thermolyse von CH_3Cl

Die zweite kohlenstoffhaltige Species von Interesse ist das CH_3Cl . Obwohl der direkte Nachweis von CH_3Cl bei den MTS-Thermolysen nicht möglich war, könnte hier ein indirekter Nachweis über mögliche Folgereaktionen geführt werden.

CH_3Cl erwies sich als deutlich instabiler als CH_4 . In wasserstoffhaltiger Atmosphäre erfolgte bereits bei 800 °C eine fast vollständige Umsetzung zu CH_4 und HCl . Weitere Species konnten hier nicht beobachtet werden.

Ohne Wasserstoffzusatz verlangsamte sich die Zersetzung von CH_3Cl erheblich, so daß selbst bei 900 °C noch CH_3Cl in der Gasphase nachweisbar war. Wie Abbildung 4.34 zu entnehmen ist, bildet sich CH_4 erst über 700 °C während HCl bereits ab 600 °C entsteht. Andere gasförmige Species waren in diesem Temperaturbereich noch nicht nachweisbar.

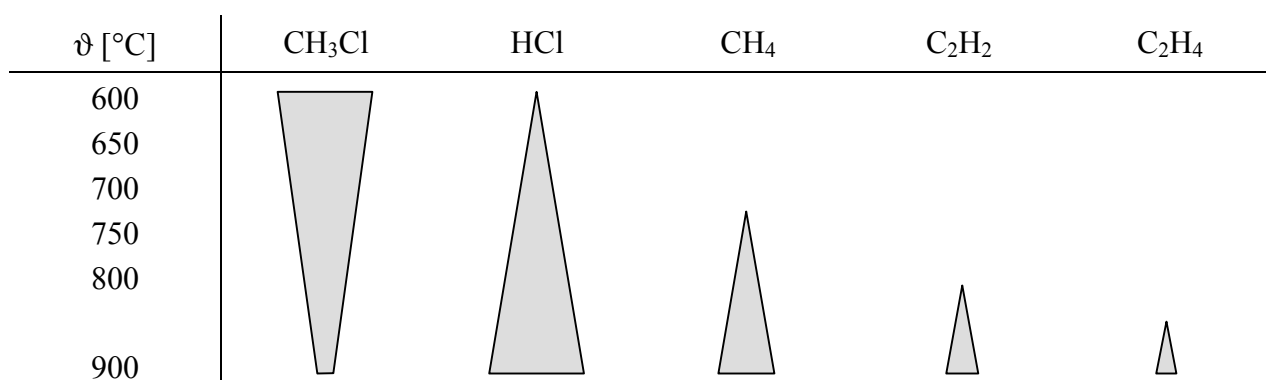


Abbildung 4.34 Nachgewiesene Species bei der Thermolyse von CH_3Cl in Argon in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit weiterer Temperaturerhöhung traten ab 800 °C zunächst C_2H_2 und später C_2H_4 in geringen Konzentrationen auf. CH_3Cl stellt damit im Gegensatz zu CH_4 eine mögliche Quelle für C_2H_2 dar, welches bei den MTS-Thermolysen ohne Wasserstoff ebenfalls nachgewiesen wurde.

Abschließende Untersuchungen zum Thermolyseverhalten des CH_3Cl wurden mit Deuterium durchgeführt. Wie bei vorangegangenen Thermolysen mit Deuterium wurde auch hier bei niedrigen Temperaturen begonnen, um Startreaktionen klar erfassen zu können.

Abbildung 4.35 verdeutlicht das wichtigste Ergebnis dieser Thermolysen. Ab 600 °C war neben CH_3Cl ausschließlich HCl in geringen Mengen nachweisbar. Die Bildung von DCl , die in deuteriumhaltiger Umgebung erwartet wurde, setzte im Gegensatz dazu erst bei weiterer Temperaturerhöhung um 50 K ein.

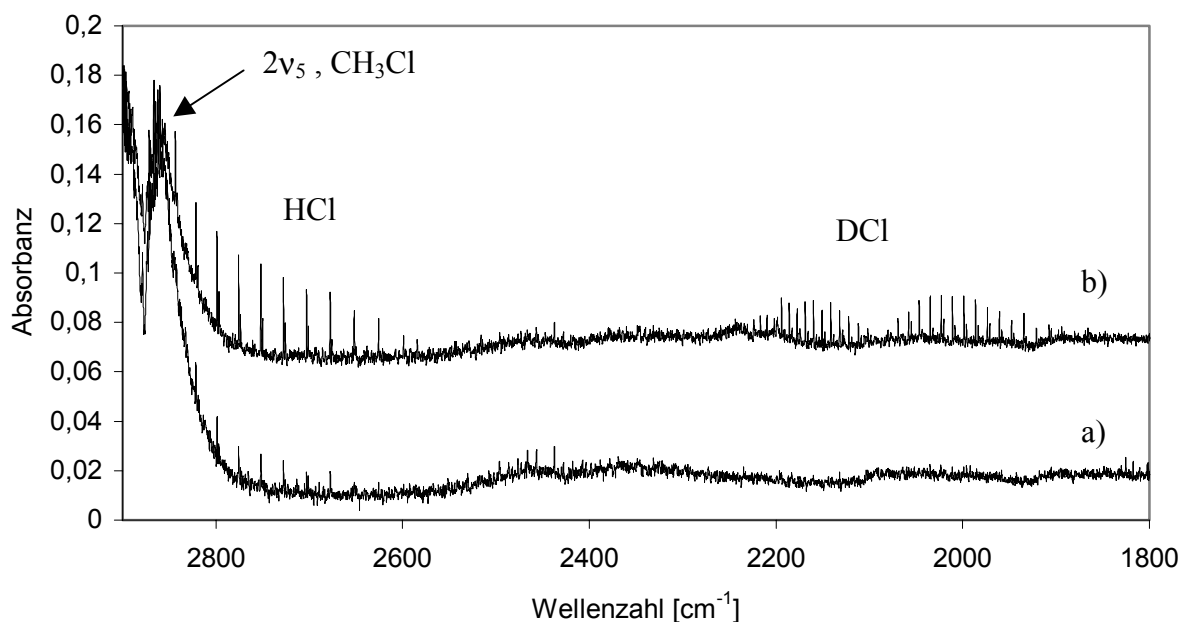


Abbildung 4.35: IR-Spektrum der Thermolyse von CH_3Cl in Deuterium und Argon; a) $\vartheta = 600\text{ °C}$; b) $\vartheta = 650\text{ °C}$

Während HCl auch mit steigender Temperatur stets in der Gasphase gefunden wurde, war CH_4 in keinem Fall nachzuweisen. Die Bildung von CH_3D setzt gemeinsam mit DCl bei 650 °C ein. Eine weitere Temperaturerhöhung begünstigt die Bildung von CH_2D_2 .

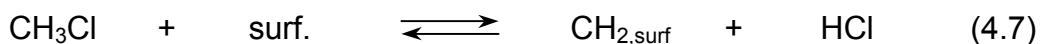
$\vartheta\text{ [°C]}$	CH_3Cl	HCl	DCl	CH_3D	CH_2D_2
600					
650					
700					
750					

Abbildung 4.36 Nachgewiesene Species bei der Thermolyse von CH_3Cl in Deuterium und Argon in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Reaktionsverhalten von CH_3Cl läßt sich für höhere Temperaturen nach der einfachen Gleichung 4.6 beschreiben.



Die primäre Bildung von HCl bei der Thermolyse in Argon und insbesondere in Deuterium erfordert jedoch die Betrachtung weiterer Reaktionsmöglichkeiten. Das Fehlen anderer gasförmiger Reaktionsprodukte favorisiert dabei eine Oberflächenreaktion nach Gleichung 4.7.



4.4 Thermolysen von Gemischen auftretender Species

Mit den bisher durchgeführten Thermolysen verschiedener Species konnten Aussagen über ablaufende Einzelreaktionen gewonnen werden. Das Zusammenspiel verschiedener Reaktionswege wurde dabei jedoch außer Acht gelassen. Vor allem die bei den MTS-Thermolysen gefundenen Species DMDS und MDS lassen den Schluß zu, daß es zu keiner vollständigen Trennung der Silicium- und Kohlenstoffchemie in der Gasphase kommt. Ebenso blieb bisher die Frage offen, ob es sich bei der primären MTS-Zerfallsreaktion um eine umkehrbare Reaktion handelt.

Es wurden verschiedene Kombinationen von Kohlenstoff- und Siliciumträgern unter Bedingungen, die denen der MTS-Thermolysen entsprachen untersucht. Auch bei diesen Experimenten stand die optimale spektroskopische Verfolgung im Vordergrund.

Die bisherigen Ergebnisse zeigten, daß Wasserstoff den Zerfall von MTS beschleunigt und die Bildung von DMDS und MDS verhindert. Aus diesem Grund wurden die meisten Gemischthermolysen ohne zusätzlichen Wasserstoff durchgeführt. Analog zu den Thermolysen einzelner Species lag die Anfangstemperatur auch hier so niedrig, daß Startreaktionen erfaßt werden konnten.

Thermolyse von CH_4 mit SiCl_4 mit Wasserstoffzusatz

Bei der hier durchgeführten Versuchsreihe mit Wasserstoffzusatz konnte entsprechend der Voraussagen weder die Bildung von MTS, noch anderer Methylchlorsilane nachgewiesen werden.

Bis 700 °C waren in der Gasphase nur die beiden Ausgangsstoffe nachweisbar. Ab 800 °C traten HSiCl_3 und HCl auf und ab 900 °C zusätzlich H_2SiCl_2 . Bis auf das fehlende MTS sind dies die Hauptkomponenten der Gasphase der MTS-Thermolysen. Eine Anpassung der Versuchsparameter an entsprechende Versuche mit MTS lieferte Spektren, die sich bei 900 °C nur geringfügig von denen der MTS-Thermolysen unterschieden. Ein Defizit an HSiCl_3 war dennoch stets zu beobachten. Dieses Verhalten des HSiCl_3 bestätigt, daß aus MTS zunächst HSiCl_3 gebildet wird und in einer anschließenden Reaktion SiCl_4 .

Thermolysen von CH_3Cl mit HSiCl_3 und SiCl_4

Diese beiden Versuchsreihen lassen sich zusammenfassen, da sich hier keine wesentlichen Unterschiede zeigten. Entsprechend der Thermolysen von CH_3Cl war auch hier bereits bei 700 °C HCl und CH_4 nachweisbar. Mit einer Temperaturerhöhung auf 800 °C trat zusätzlich C_2H_2 auf.

HSiCl_3 konnte bei eingesetztem SiCl_4 als Edukt nicht nachgewiesen werden. Der durch CH_3Cl in das System eingebrachte Wasserstoff reichte demnach nicht aus, um HSiCl_3 zu bilden. Noch deutlicher wurde der Einfluß des Wasserstoffmangels im System bei der Thermolyse von CH_3Cl mit HSiCl_3 . Trotz der ständigen Zufuhr von HSiCl_3 konnte es bei Temperaturen ab 800 °C nur noch in geringsten Mengen nachgewiesen werden.

Der HCl -Gehalt in der CVD-Gasphase war in beiden Fällen sehr hoch. Entsprechend der Ergebnisse der Einzelthermolysen kann hier als primäre HCl -Quelle CH_3Cl angesehen werden. Das Verhalten der Chlorsilane, insbesondere die schnelle Umsetzung des HSiCl_3 zu SiCl_4 , korreliert nach Gleichung 4.2 mit dem hohen HCl -Gehalt.

Auch bei diesen Thermolysen konnten kein MTS bzw. andere Methylchlorsilane gefunden werden.

Thermolyse von CH_4 mit HSiCl_3

Der Einsatz des reaktiven CH_3Cl als Edukt war aus spektroskopischer Sicht nicht vorteilhaft, da dessen C-Cl -Schwingung in den Bereich der Si-C -Schwingungen und somit der einzigen ungestörten Bande der gesuchten Methylchlorsilane fällt. Weiterhin zog die Verwendung von CH_3Cl stets ein vermehrtes Auftreten von C_2H_2 nach sich, welches sich bei den entsprechenden MTS-Thermolysen nicht zeigte. Deshalb wurde für diese Versuchsreihe wieder auf das wesentlich stabilere CH_4 zurückgegriffen.

Wie bei den Thermolysen von CH_4 mit SiCl_4 unter Wasserstoffzusatz gelang es auch hier, den MTS-Thermolysen ähnliche Konzentrationsverhältnisse in der CVD-Gasphase einzustellen. Im Temperaturintervall von $800\text{ }^\circ\text{C}$ bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ war im Bereich um 750 cm^{-1} eine zusätzliche, schwache Bande nachweisbar. Form und Lage dieser Bande wiesen eindeutig auf die Si-C -Schwingung des MTS oder des MDS hin. Eine Differenzierung beider Species war nicht möglich, da die einzige ungestörte Unterscheidungsmöglichkeit, die Si-H -Schwingung des MDS, weder mit Sicherheit ausgeschlossen noch nachgewiesen werden konnte. Unabhängig davon, welche der beiden Species gebildet wurde, verbleibt die wichtige Aussage, daß in der Gasphase eine Kombination von silicium- und kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfolgt und keine vollständige Trennung der Silicium- und Kohlenstoffchemie vorliegt.

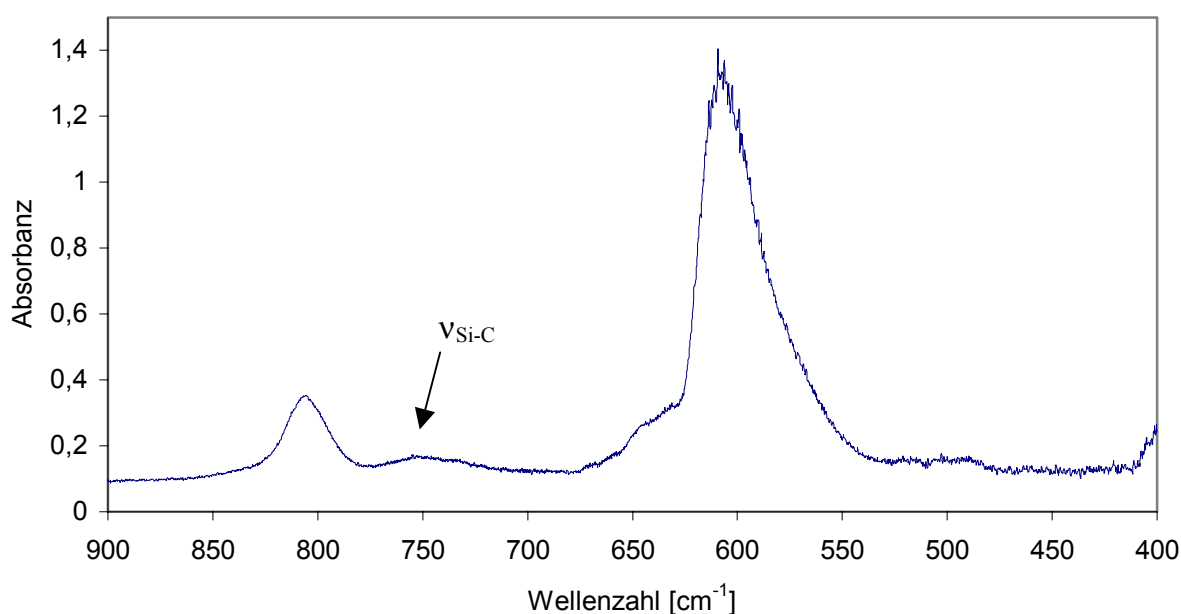


Abbildung 4.37: IR-Spektrum der Thermolyse von CH_4 mit HSiCl_3 bei $\vartheta = 900\text{ }^\circ\text{C}$

4.5 MTS-Thermolysen mit Deuterium

Der Einsatz von Deuterium statt Wasserstoff stellte sich bereits bei den Thermolysen einzelner Species als wertvolles Werkzeug zur Analyse ablaufender Prozesse heraus. Als logische Konsequenz daraus wurden schließlich Versuchsreihen zur MTS-Thermolyse mit Deuterium durchgeführt. Somit ergab sich die Möglichkeit, zum einen die Startreaktionen der MTS-Zersetzung besser zu erfassen und zum anderen die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Einzelthermolysen auf das Gesamtsystem zu prüfen.

Die MTS-Thermolysen mit Deuterium wurden unter den definierten Bedingungen der Versuche mit MTS (Abschnitt 4.2) durchgeführt. Eine Optimierung auf die spektroskopische Verfolgung wurde durch die Wahl der Parameter $\alpha_D = 10$ und $\beta = 10$ realisiert. Mit Ausnahme des Si-Cl-Valenzschwingungsgebietes konnten so über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bis 1000 °C Spektren hoher Qualität aufgenommen werden.

Die Spektren zeigten einen Bandenreichtum, der nach den durchgeführten Einzelthermolysen mit Deuterium erwartet wurde. Durch den Einsatz von Deuterium hat sich die Zahl der nachweisbaren Species mehr als verdoppelt. Mit einer Ausnahme konnten dennoch alle Banden mit hoher Sicherheit einzelnen Species zugeordnet werden. Die Q-Zweige der CD_4 -Valenzschwingung ($2258,7 \text{ cm}^{-1}$) und der Si-H-Valenzschwingung des HSiCl_3 ($2260,2 \text{ cm}^{-1}$) traten entsprechend der Intensitätsverhältnisse nur als Schultern der jeweils anderen Bande auf.

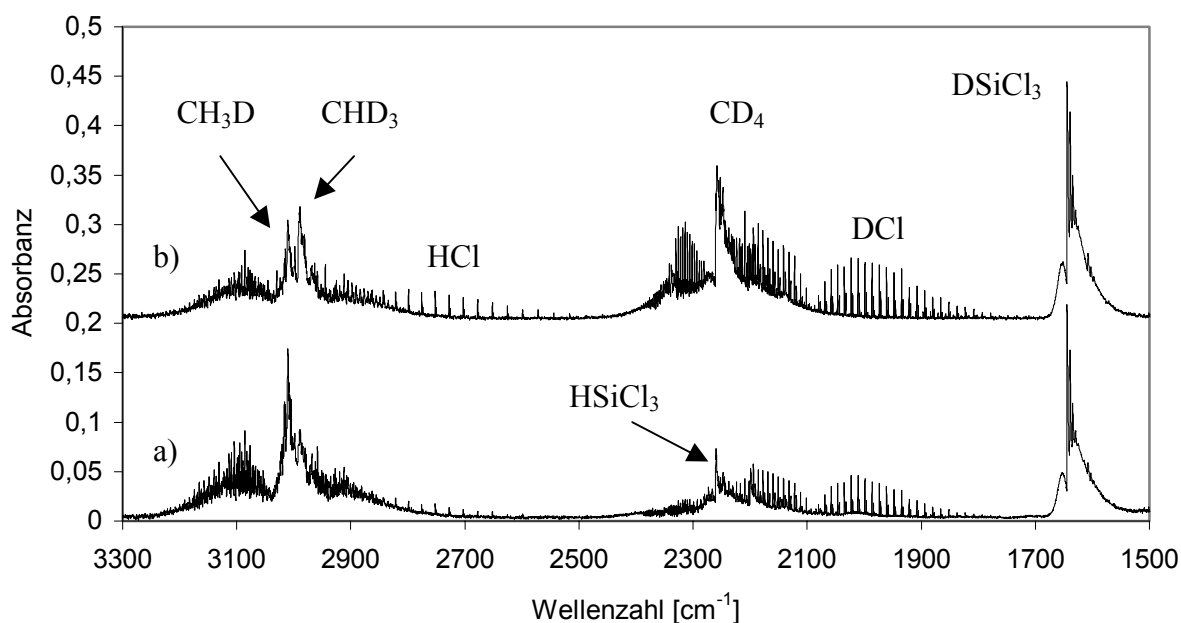


Abbildung 4.38: Kurzwelliger Bereich der IR-Spektren bei der Thermolyse von MTS mit Deuterium;

a) $\vartheta = 800 \text{ °C}$; b) $\vartheta = 900 \text{ °C}$

Im Gegensatz zum kurzwelligen zeigte sich der langwellige Spektralbereich nach wie vor von den intensiven Si–Cl-Valenzschwingungen dominiert. Bis auf das SiCl_4 wurden deshalb zur Identifizierung andere, wenn auch schwächere Banden verwendet.

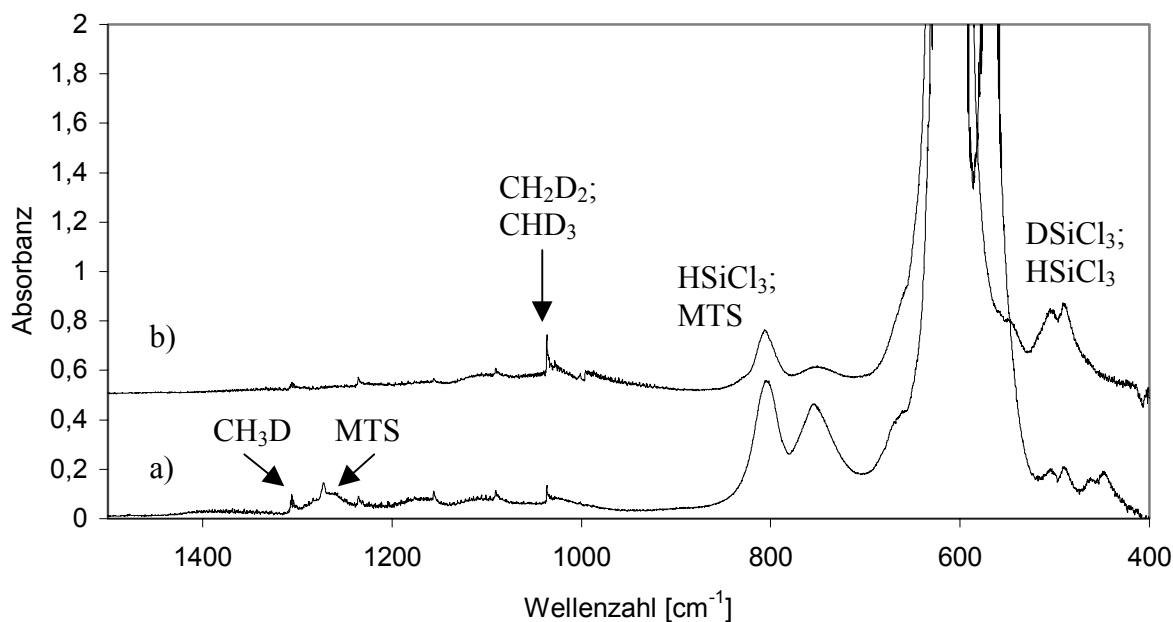


Abbildung 4.39: Langwelliger Bereich der IR-Spektren bei der Thermolyse von MTS mit Deuterium;
a) $\vartheta = 800\text{ °C}$; b) $\vartheta = 900\text{ °C}$

Der Beginn der MTS-Zersetzung konnte mit dem ersten Auftreten von DCl bei 650 °C spektroskopisch nachgewiesen werden. DSiCl_3 entstand als zweite Species nach einer Temperaturerhöhung um 50 K . Mit weiter steigender Temperatur wurden zunächst das HSiCl_3 , SiCl_4 und die ersten beiden deuterierten Methane gebildet. HCl war erst ab 750 °C nachweisbar. Die Methane CHD_3 und CD_4 folgten bei 800 °C bzw. 900 °C . Der relative Konzentrationsverlauf der einzelnen Species ist den Abbildungen 4.40 und 4.41 zu entnehmen.

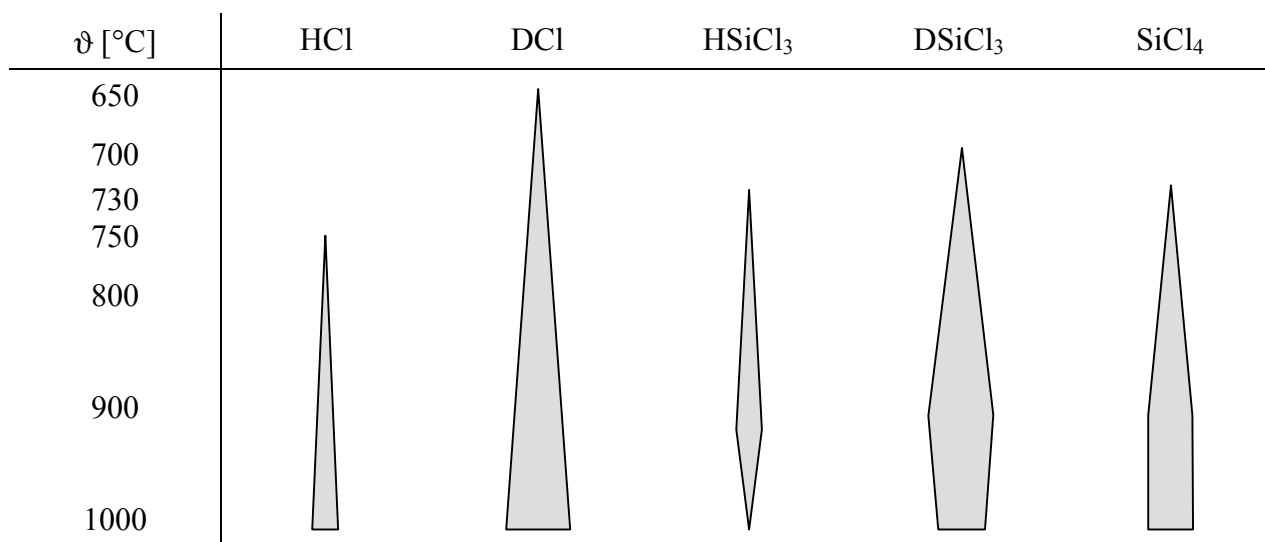


Abbildung 4.40: Nachgewiesene Species bei der Thermolyse von MTS mit Deuterium in Abhängigkeit von der Temperatur (1. Teil; $\alpha_D = 10$, $\beta = 10$)

CH₄ und die Dichlorsilane konnten nicht gefunden werden, wobei das CH₄, das nicht deuterierte H₂SiCl₂ und das HDSiCl₂ mit Sicherheit auszuschließen sind. Wie bei der Thermolyse von HSiCl₃ in Deuterium war D₂SiCl₂ durch Überlagerung mit anderen intensiven Banden nicht zu identifizieren. [124]

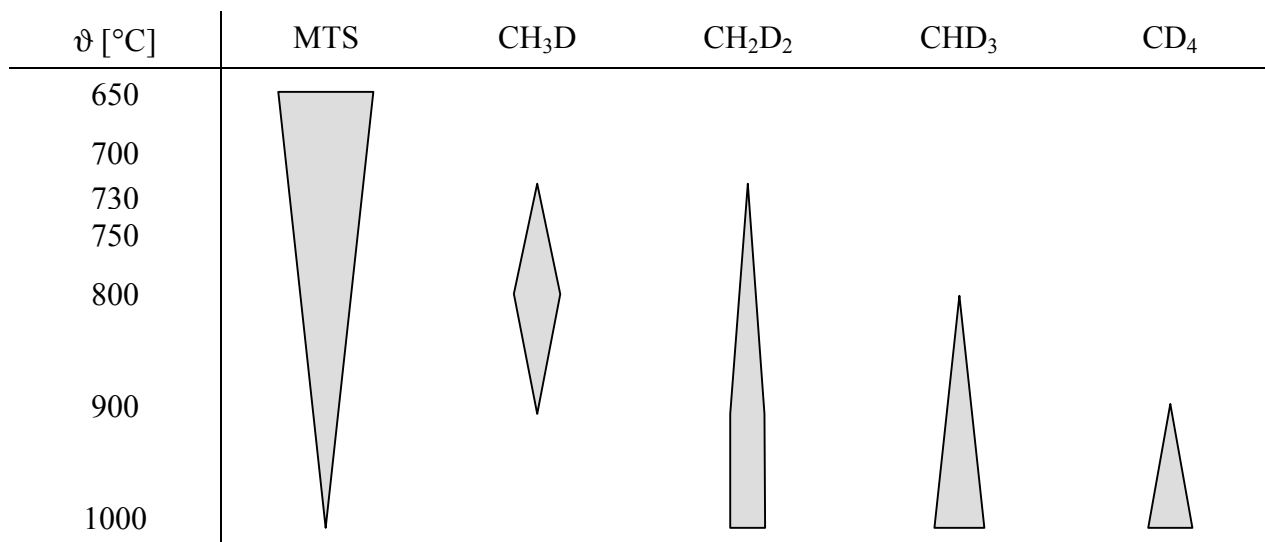


Abbildung 4.41: Nachgewiesene Species bei der Thermolyse von MTS mit Deuterium in Abhängigkeit von der Temperatur (2. Teil; $\alpha_D = 10$, $\beta = 10$)

Bei der Bewertung der gewonnenen Ergebnisse mußten auch die einfachen Austauschreaktionen der Wasserstoffisotope berücksichtigt werden, wie sie für HCl, CH₄ und HSiCl₃ gefunden wurden. So gilt auch hier, daß dem Auftreten oder Ausbleiben undeuterierter Species mehr Bedeutung zukommt als dem der deuterierten Species.

Die Kohlenstoffchemie wird bei höheren Temperaturen von den hochdeuterierten Methanen dominiert, ein Ergebnis, das den durchgeführten Methanthermolysen entspricht. CH₃D durchläuft ein Maximum bei 800 °C. Die anfänglich vermehrte Bildung von CH₃D spricht für den primären Erhalt der CH₃-Gruppe des MTS. Gleichzeitig mit CH₃D entsteht CH₂D₂, dessen Quelle nicht mehr klar zu identifizieren ist. Die erste Möglichkeit besteht in einem einfachen Isotopenaustausch aus CH₃D. Durch das gemeinsame Auftreten mit CH₃D und die Tatsache, daß die nächste Deuterierungsstufe erst nach weiteren 70 K nachweisbar ist, sollte jedoch eine zweite Bildungsreaktion diskutiert werden.

Die Siliciumchemie wird von DSiCl₃ bestimmt, welches ab 750 °C entsprechend der MTS-Thermolysen ohne Deuterium von SiCl₄ begleitet wird. Wie die CH₃-Gruppe bleibt demnach auch die SiCl₃-Gruppe des MTS anfänglich erhalten. Neben DSiCl₃ war ab 750 °C HSiCl₃ nachweisbar und konnte bis 1000 °C verfolgt werden. In diesem Fall wurde zuerst die deuterierte Species gebildet und anschließend die nichtdeuterierte. Dieser Umstand erschwert das Auffinden einer eindeutigen Quelle für HSiCl₃. Im gesamten Gasphasensystem war das Verhältnis von H : D = 3 : 20. Im Temperaturbereich, in dem HSiCl₃ gefunden wurde, lagen stets mehrere H-Quellen vor. Neben MTS waren das schon bei 750 °C CH₃D, CH₂D₂ und wahrscheinlich HD. Die im Vergleich zu DSiCl₃ geringe nachgewiesene Menge an HSiCl₃ legt somit nahe, daß es keine bevorzugte Reaktion gibt, mit der aus MTS mono-, oder bimolekular HSiCl₃ gebildet wird. Entsprechende Aussagen gelten auch für HCl.

4.6 Reflexionsabsorptionsspektroskopie an Substraten bei der MTS-Thermolyse

Die Beschreibung eines CVD-Prozesses endet nicht mit der Aufklärung der Gasphasenreaktionen, sondern beinhaltet auch die schichtbildenden Prozesse. Diese wurden mit Hilfe der Reflexionsabsorptionsspektroskopie untersucht. Bei den ersten Experimenten kam Edelstahl als reflektierendes Substrat zum Einsatz. Ein Vergleich der in s- und p-Polarisation aufgenommenen in situ-Spektren sollte Aufschluß über am Substrat adsorbierte Species bzw. über die abgeschiedene Schicht geben.

Die registrierten in situ-Spektren unterschieden sich nicht von denen der Gasphase unter gleichen Bedingungen. Alle nach Abschnitt 4.2 wichtigen Gasphasenspecies konnten mit entsprechender Intensität nachgewiesen werden. Diese Tatsache stellte jedoch den ersten Faktor dar, der die Aussagekraft dieser Versuche reduzierte. Nach den diskutierten Modellen zur MTS-Thermolyse sollten SiCl_x -Species an der Oberfläche wesentlich an der SiC-Abscheidung beteiligt sein. Die Schwingungsfrequenzen dieser Adsorbate decken sich mit denen der Gasphasenspecies SiCl_4 und HSiCl_3 , deren intensive Banden selbst bei hoher Verdünnung zur vollständigen Absorption der IR-Strahlung führen. Die Bildung von Differenzspektren führte deshalb im interessanten Spektralbereich nicht zu verwendbaren Ergebnissen. Der zweite einschränkende Faktor war die Korrosion des Substrates, welche nach kürzester Zeit dessen Reflektivität herabsetzte, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte.

Der Ersatz des Edelstahls durch Siliciumwafer beseitigte das Problem der Korrosion. Versuche zur Abscheidung konnten über längere Zeit bei gleichzeitiger IR-spektroskopischer Verfolgung durchgeführt werden. Abbildung 4.42 zeigt ein Transmissionsspektrum eines beschichteten Siliciumwafers. Bei der abgeschiedenen Schicht handelt es sich eindeutig um SiC. [41, 119, 120]

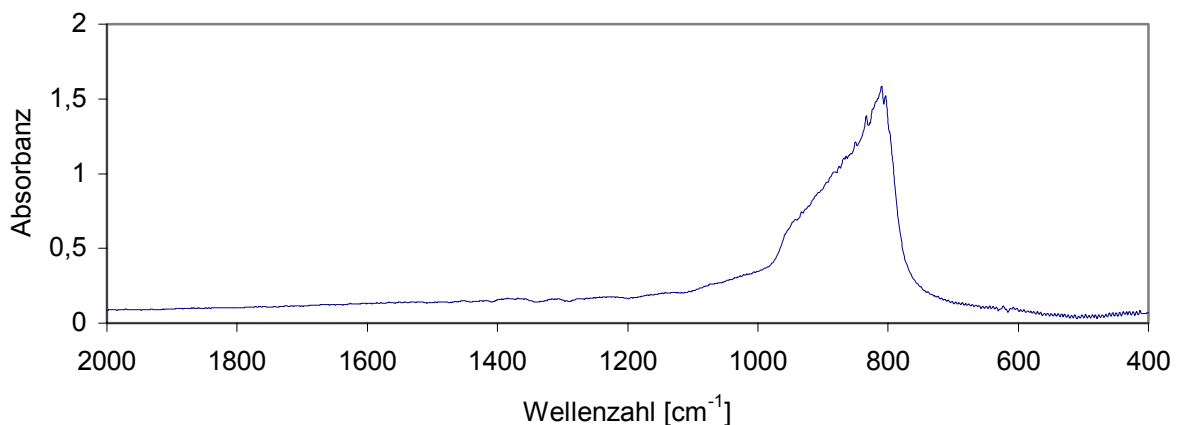


Abbildung 4.42: Transmissionsspektrum des Si-Wafers nach dem Beschichtungsversuch

($t = 1 \text{ h}$, $\vartheta = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10$, $\beta = 20$)

Diese Aussage war von genereller Bedeutung, da so sichergestellt wurde, daß es auch bei dem nachgestellten CVD-Prozeß im Modellreaktor zur gewünschten SiC-Abscheidung kommt. Der Einsatz von Silicium als Substrat brachte jedoch einen entscheidenden Nachteil mit sich. Der konstruktionsbedingte Winkel, unter dem der IR-Strahl auf den Wafer traf, entsprach etwa dem Brewsterwinkel des Siliciums. Somit wurde das p-polarisierte Licht nicht reflektiert. Versuche mit unterschiedlichen Polarisationssebenen konnten nicht mehr durchgeführt werden. Für den Nachweis aktiver Oberflächenspecies mußte ein anderer Weg gefunden werden. Dieser ergab sich durch den schnellen Abzug aller IR-aktiven Gasphasenspecies aus dem Reaktor. Dazu wurde nach kurzer Beschichtungszeit die Wasserstoff- und MTS-Zufuhr gestoppt und mit einem erhöhten Volumenstrom Argon gespült. Verbleibende Banden stammten so von Abscheidungen auf dem Substrat oder auf den Fenstern des Reaktors. Nach einer kurzen Abkühlphase wurden die Fenster unter ständiger Inertgasspülung ausgebaut, um letzteren Fall ausschließen zu können. Abbildung 4.43 zeigt ein Spektrum, wie es nach dieser Arbeitsweise erhalten wurde. Es konnte reproduzierbar eine Bande bei 575 cm^{-1} nachgewiesen werden. Unter den gegebenen Bedingungen kann es sich dabei nur um adsorbierte SiCl_x -Species ($x = 2; 3$) handeln. Bekräftigt wurde diese Aussage nach dem Abstellen des Inertgasstromes. Nach Luftzutritt verlor die Bande an Intensität zugunsten einer neuen Bande bei 1040 cm^{-1} . Diese wiederum ist einer Si–O-Schwingung zuzuordnen, deren Auftreten nach der bekannten Hydrolysereaktion von Chlorsilanen erwartet wird (vgl. Gleichung 2.9).

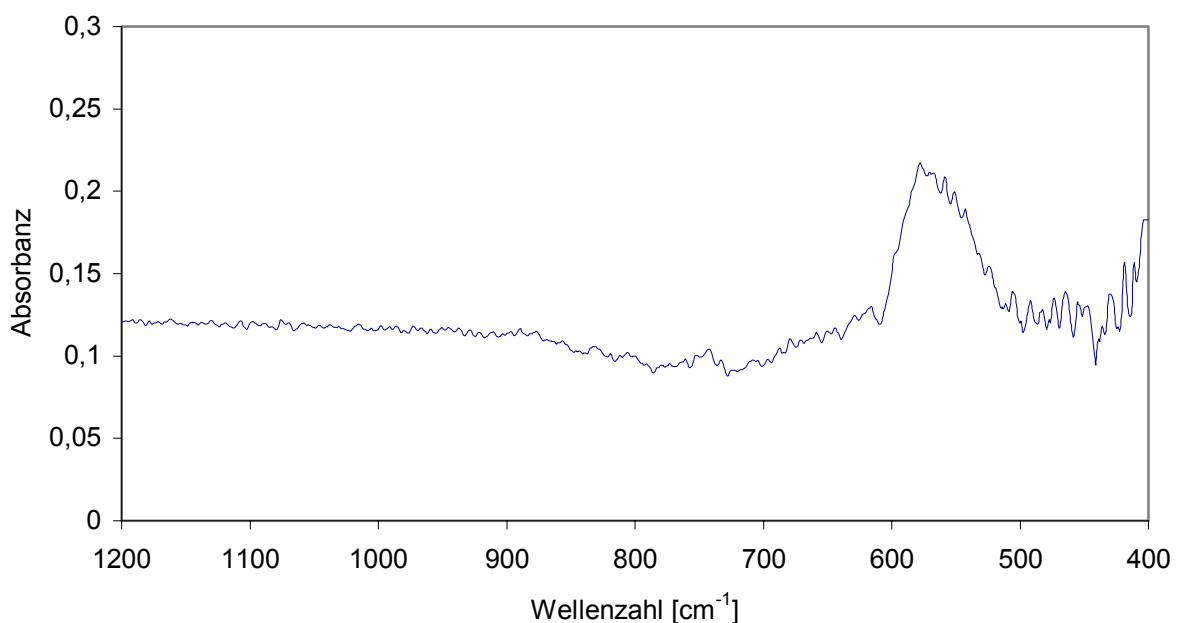


Abbildung 4.43: Reflexionsabsorptionsspektrum am Siliciumwafer nach einem Beschichtungsversuch

($t = 10\text{ min}$, $\vartheta = 850\text{ °C}$, $\alpha = 10$, $\beta = 20$)

4.7 Diskussion zum Mechanismus der MTS-Thermolyse

Die gezeigten und bewerteten Ergebnisse werden im folgenden durch mögliche Reaktionen, die zur Bildung und zum Verbrauch aller in der Gasphase und auf den Substraten nachgewiesenen Species führen, beschrieben und diskutiert.

Die MTS-Thermolysen zeigten, daß eine Zersetzung des MTS im untersuchten Temperaturbereich in jedem Fall stattfindet. Eine Beschleunigung des Zerfalls war neben einer Temperaturerhöhung vor allem durch die Zugabe von Wasserstoff zum System zu erreichen. Es lassen sich zwei Reaktionen von MTS mit Wasserstoff formulieren, die zur Bildung von CH_4 und HSiCl_3 (4.8) bzw. MDS und HCl (4.9) führen.



Die Species CH_4 , HSiCl_3 und HCl zeigten bei den MTS-Thermolysen eine starke Korrelation zum Wasserstoffanteil α , während MDS eine inverse Abhängigkeit zu α aufwies. So verbleibt für die Reaktion von Wasserstoff mit MTS nur Reaktion 4.8, die zudem energetisch bevorzugt ist. Die MTS-Thermolysen mit Deuterium untermauern diese Annahme, da als primäre Produkte hier entsprechend CH_3D und DSiCl_3 gebildet wurden. Für HCl bzw. DCl muß neben Reaktion 4.9 eine andere Quelle existieren.

Der Beginn der MTS-Zersetzung ohne den Einsatz von Wasserstoff läßt sich durch mindestens 5 monomolekulare Zerfallsreaktionen beschreiben. Bei den Reaktionen 4.10 und 4.11 handelt es sich um Eliminierungsreaktionen.



Wiederum ist der erstgenannten Reaktion 4.10 der Vorrang zu geben, da für beide Produkte unter wasserstofffreien Bedingungen Nachweise geführt werden können. Für SiCl_2 wurde das bereits am Ende des Abschnittes 4.2 getan. CH_3Cl konnte bei den MTS-Thermolysen in situ-IR-spektroskopisch nicht erfaßt werden. Statt dessen gelang der Nachweis von C_2H_2 , einer Species,

die nur bei der Thermolyse von CH_3Cl auftrat, und somit als Folgeprodukt des CH_3Cl anzusehen ist. CH_3Cl wurde von Heinrich [73] durch online-Gaschromatographie bei der MTS-Thermolyse nachgewiesen. Reaktion 4.11 läßt sich ausschließen, da das mehrfach postulierte Produkt $\text{H}_2\text{C}=\text{SiCl}_2$ [46, 121] bisher nicht nachzuweisen war.

Drei weitere monomolekulare Zerfallsreaktionen des MTS sind erwähnenswert, dabei handelt es sich um die einfachen Bindungsspaltungen 4.12 – 4.14.



Eine energetische Betrachtung dieser Reaktionen favorisiert hier die Reaktion 4.12 mit $\Delta_{\text{RH}} = 405 \text{ kJ/mol}$. Die Reaktionsenthalpie steigt in der o. g. Reihenfolge bis auf 477 kJ/mol . Die Bildung der Radikale $\cdot\text{CH}_3$ und $\cdot\text{SiCl}_3$ wird zwar häufig zitiert, sollte aber trotzdem kritisch betrachtet werden. So werden mögliche Kombinationen, die zwangsläufig zu den Produkten C_2H_6 [122] bzw. Si_2Cl_6 führen, außer Acht gelassen. Vor allem das leicht nachzuweisende C_2H_6 kann für die hier untersuchten Parameter mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Ebenso konnte kein autokatalytischer Effekt bei der MTS-Zersetzung beobachtet werden, der im Falle eines Radikalkettenmechanismus zu erwarten wäre. Somit verbleibt für die monomolekularen Zerfallsreaktionen des MTS die Reaktion 4.10 als die wahrscheinlichste.

Die Bildung von DMDS konnte nur bei tiefen Temperaturen, hohen MTS-Ausgangsstoffmengen und in wasserstofffreier Atmosphäre beobachtet werden. Unter diesen Bedingungen ist von einer einfachen Disproportionierung des MTS nach Reaktion 4.15 auszugehen.

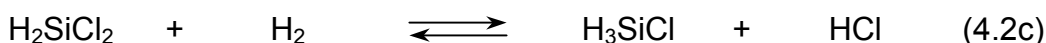
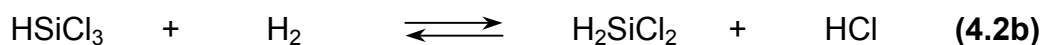


Die Reaktionsmöglichkeiten des MTS sind damit in der Hauptsache auf die Reaktionen 4.8, 4.10 und 4.15 eingeschränkt. Ein vorwiegend radikalischer Mechanismus würde weitere Reaktionen einschließen, doch konnten dafür keine Beweise gefunden werden. Ebenso wenig ist es nicht möglich, eine Beteiligung radikalischer Reaktionen völlig auszuschließen.

Im folgenden sollen alle Reaktionen diskutiert werden, die zur Bildung bzw. zum Verbrauch der in der Gasphase nachgewiesenen Species führen und ihre Konzentrationsveränderungen in Abhängigkeit der Reaktionsparameter erklären.

In der CVD-Gasphase waren außer MTS und kleinen Mengen von MDS und DMDS keine weiteren Species nachweisbar, die sowohl Kohlenstoff als auch Silicium enthielten. Weiterhin war es nur in Ausnahmefällen möglich, aus entsprechenden Kohlenstoff- bzw. Siliciumvorläufern Verbindungen mit SiC-Bindung zu erzeugen. Deshalb wird grundsätzlich davon ausgegangen, daß die in den Primärschritten vollzogene Trennung dieser beiden Elemente in der Gasphase bestehen bleibt. Die vergleichsweise geringe Zahl in der Gasphase vorkommender Species bekräftigt diese Aussage und beschränkt gleichzeitig die große Anzahl theoretisch möglicher auf eine überschaubare Reihe von Reaktionen. Es erweist sich als zweckmäßig die Kohlenstoff- und die Siliciumchemie für die folgenden Sekundärreaktionen zu trennen.

Einige Reaktionen des Siliciumpfades wurden bereits vorgestellt, allen voran die der Chlorsilane nach Reaktion 4.2.



Die Hin- und Rückreaktionen 4.2a und 4.2b konnten bei zahlreichen Versuchen nachgewiesen werden. Sowohl bei den MTS-Thermolysen in Wasserstoff und Deuterium als auch bei den Einzelthermolysen von HSiCl₃ und SiCl₄ bestätigten sich die entsprechenden Korrelationen der Chlorsilane zu den Wasserstoff- und HCl-Gehalten. Die Species H₃SiCl und SiH₄ waren in situ-IR-spektroskopisch nicht nachzuweisen, obwohl für einige Banden beider Species ungestörte Spektralbereiche zur Verfügung standen. Für den Abbruch der einfachen Chlorsilanchemie nach der zweiten Reaktion und die Bildung von HSiCl₃ bei den MTS-Thermolysen ohne Wasserstoff läßt sich ein Zusammenhang formulieren, der auf SiCl₂ basiert.

SiCl₂, eine Verbindung des zweiwertigen Siliciums, ist nicht als Diradikal aufzufassen, da es durch den inert-pair-Effekt zu einer Stabilisierung des Singulettzustandes kommt.

⁷ Die verwendeten Doppelpfeile sind als Reaktionsrichtungspfeile zu verstehen. (Vergleiche Fußnote 2 auf Seite 24)

Mechanistische Betrachtungen der Chlorsilanchemie, insbesondere zur Siliciumabscheidung, schreiben dem SiCl_2 eine zentrale Rolle in den Gasphasenreaktionen zu. [60, 61, 67, 68, 116] Der geführte Nachweis des SiCl_2 bestätigt, daß es bei den MTS-Thermolysen ebenfalls als wichtige Zwischenverbindung zu betrachten ist.



Reaktion 4.3 wurde durch die unerwartet starke Bildung von HCl bei der Thermolyse von HSiCl_3 in Deuterium bestätigt. Sie entzieht der einfachen Chlorsilanchemie bereits in der ersten und zweiten Stufe HSiCl_3 . Die Rückreaktion erklärt die Bildung von HSiCl_3 bei den wasserstofffreien Thermolysen.

Einen weiteren Eingriff in die einfache Chlorsilanchemie stellt Reaktion 4.5 dar.

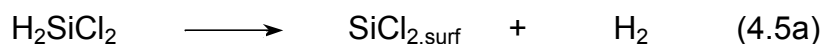


Die Bildung von SiCl_2 liefert somit eine Begründung für den Abbruch der Chlorsilanchemie nach der zweiten Stufe.

Mit den bisher beschriebenen Reaktionen ist es möglich, den Nachweis aller siliciumhaltigen Species zu erklären, nicht aber deren vollständige Abhängigkeit von verwendeten Parametern sowie deren Beitrag zur Abscheidung von Silicium bzw. Siliciumcarbid.



Das bekannte Gleichgewicht 4.4 wurde durch die Thermolyse von SiCl_4 bestätigt und stellt eine erste Möglichkeit der Siliciumabscheidung dar. Zusätzlich wird durch diese Reaktion eine Senke für vorher gebildetes SiCl_2 beschrieben und gleichzeitig eine Erklärung für die allenfalls moderate Abhängigkeit des SiCl_4 -Gehaltes vom Wasserstoffüberschuß in der Gasphase gegeben.



Reaktion 4.16 stellt neben 4.4 eine zweite Bildungsmöglichkeit für Silicium dar und verdeutlicht die praktische Notwendigkeit des Wasserstoffeinsatzes zur Siliciumabscheidung. Der Nachweis

für eine vorausgehende Adsorption von Si–Cl-Species konnte mit Hilfe der Reflexionsabsorptionsspektroskopie erbracht werden. Neben der einfachen Adsorption von SiCl_2 ist ebenso eine Reaktion an der Oberfläche beispielsweise nach Gleichung 4.5a möglich.

Vor der Diskussion des Kohlenstoffpfades soll nochmals auf MDS eingegangen werden, dessen Bildung nach Reaktion 4.9 im Widerspruch zur Beobachtung stand. SiCl_2 zeigt ein Reaktionsverhalten, das grundsätzlich von σ -Insertion oder π -Addition geprägt ist. [108] Reaktion 4.17 bedient sich dieser Eigenschaft und stellt ebenfalls die beobachtete Korrelation des MDS zu hohen CH_4 -Gehalten in der Gasphase her. [63]



Die Zahl der nachgewiesenen Species des Kohlenstoffpfades ist ungleich niedriger. So beschränken sich mechanistische Betrachtungen auf CH_4 und CH_3Cl . CH_4 erwies sich im untersuchten Temperaturbereich als äußerst stabile Species. Gebildetes CH_4 steht abgesehen von Gleichung 4.17 nicht für weitere Reaktionen in der Gasphase zur Verfügung. Die Bildung von CH_4 ist neben der Primärreaktion 4.8 nach Gleichung 4.6 denkbar.



Die Thermolyse von CH_3Cl in Deuterium erbrachte den Nachweis für eine weitere Reaktion des CH_3Cl , die gleichzeitig einen ersten Schritt zur Kohlenstoffabscheidung darstellt.



Das Fortschreiten und eine mögliche Konkurrenzreaktion der Kohlenstoffabscheidung lassen sich nach 4.18 bis 4.20 beschreiben.



Im Gegensatz zum Siliciumpfad spielt Chlor im Kohlenstoffpfad bei der Abscheidung keine Rolle. Während die Abscheidung von Silicium durch Wasserstoff begünstigt wurde, verstärken sich bei Kohlenstoff die Konkurrenzreaktionen und führen zu CH_4 . Dieser Einfluß des Wasserstoffs entspricht den praktischen Beobachtungen bei der SiC-Abscheidung. [123] Ein hoher Wasserstoffanteil zieht die Koabscheidung von Silicium neben SiC nach sich, da ein Großteil des Kohlenstoffs in Form von CH_4 in der Gasphase gehalten wird. Andererseits verhindert fehlender Wasserstoff wichtige Teilschritte der Siliciumabscheidung. Die abschließende Bildung von SiC kann nach Gleichung 4.21 formuliert werden. Die adsorbierten Species $\text{SiCl}_{2,\text{surf}}$ und $\text{CH}_{2,\text{surf}}$ reagieren unter HCl-Abspaltung zum gewünschten Produkt SiC.



Das Zusammenspiel auftretender Species der MTS-Thermolyse ist in Abbildung 4.44 dargestellt. Das Schema enthält ausgehend von den Ausgangsstoffen MTS und Wasserstoff alle Reaktionswege die zu den nachgewiesenen Species und schließlich zur Abscheidung der festen Produkte führen. Folgereaktionen der gebildeten Methylchlorsilane bleiben unberücksichtigt, da sie ähnlich dem MTS zerfallen.

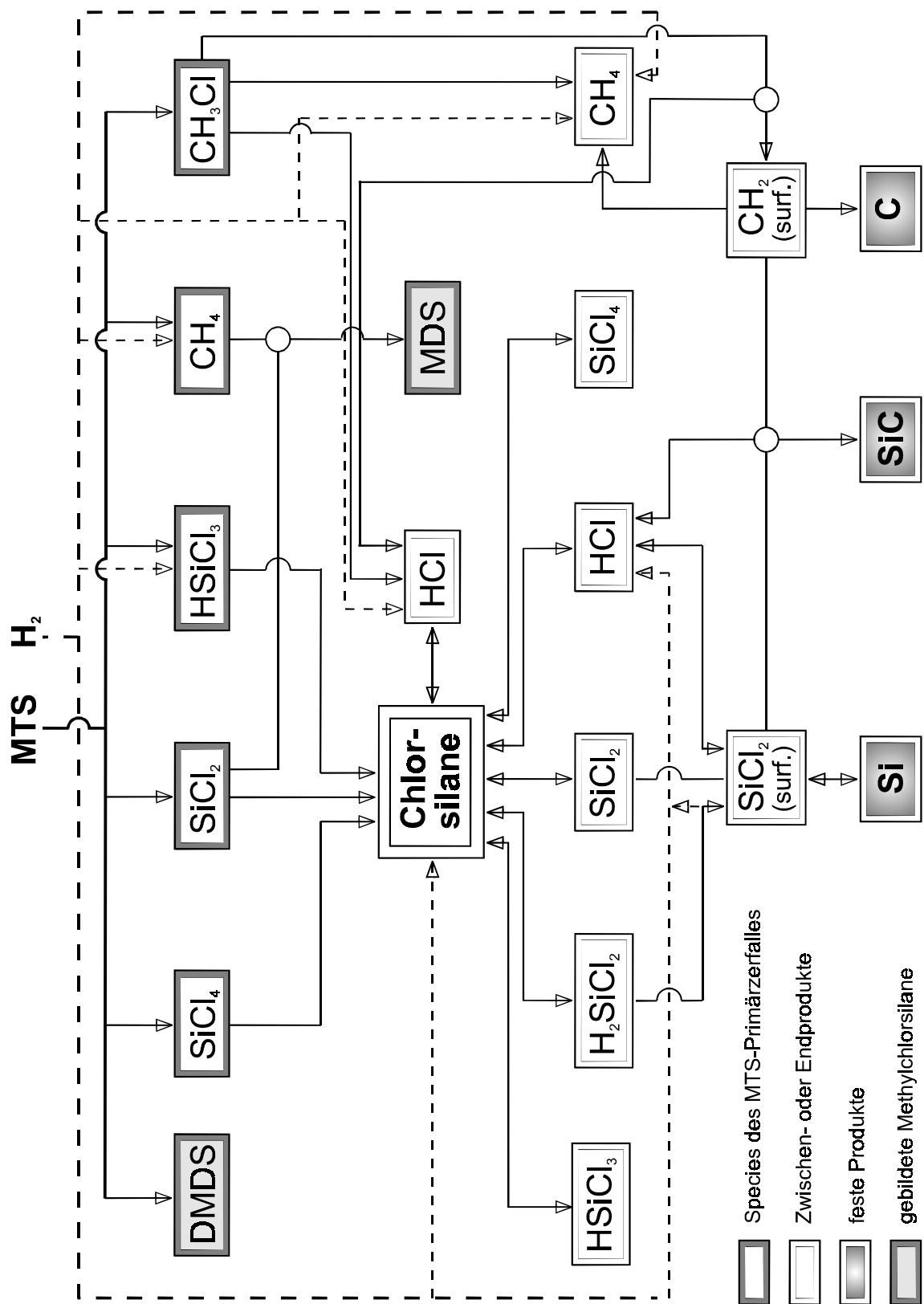


Abbildung 4.44: schematische Darstellung zum Mechanismus der MTS-Thermolyse

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßte sich mit infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Thermolyse von MTS zur Abscheidung von Siliciumcarbid.

Die Voraussetzungen für den erfolgreichen Einsatz der in situ-IR-Spektroskopie in der CVD-Prozeßanalytik wurden durch die Erweiterung eines kommerziellen FTIR-Spektrometers und die Konstruktion spezieller Modellreaktoren geschaffen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe aufgenommenener Referenzspektren erwarteter Verbindungen. Erst die untersuchte Temperaturabhängigkeit der Spektren wichtiger Gasphasenspecies ermöglichte gesicherte Aussagen über den CVD-Prozeß zu treffen.

Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Charakterisierung der Gasphase während der MTS-Thermolyse. Im untersuchten Temperaturbereich von 800 bis 1000 °C waren neben dem Edukt MTS die Species CH_4 , HCl , SiCl_4 , HSiCl_3 und H_2SiCl_2 nachweisbar, deren Intensität in Abhängigkeit der Versuchsparameter erfaßt wurde. Zusätzlich wurden unter bestimmten Bedingungen DMDS , MDS , SiCl_2 und C_2H_2 gefunden.

Der Wasserstoffanteil im Eduktgasgemisch war neben der Temperatur das entscheidende Kriterium für die Verteilung der nachgewiesenen Species. Zugesehter Wasserstoff senkte den MTS-Gehalt in der Gasphase. Ebenso wurden Species mit hohem Wasserstoffgehalt vermehrt gebildet. Für CH_4 und HSiCl_3 war ein sprunghaftes Ansteigen ihrer Gehalte bei Wasserstoffzusatz zu verzeichnen. Daraus resultierend wurde als Startreaktion der MTS-Thermolyse dessen Reaktion mit Wasserstoff zu CH_4 und HSiCl_3 vorgeschlagen. Einen weiteren Hinweis auf diese Reaktion lieferte die Thermolyse von MTS mit Deuterium.

Die Chlorsilane SiCl_4 , HSiCl_3 und H_2SiCl_2 zeigten die erwartete Abhängigkeit vom Wasserstoffangebot. Bemerkenswert war der Abbruch der Reihe nach H_2SiCl_2 , welcher sich bei durchgeführten Thermolysen von SiCl_4 und HSiCl_3 mit Wasserstoff bestätigte. Mit dem Nachweis von SiCl_2 bei den Versuchen mit HSiCl_3 und später auch bei den MTS-Thermolysen konnte dieses Abbruchverhalten erklärt werden.

SiCl_2 wird in der Chlorsilanchemie als wichtiges Zwischenprodukt mit entscheidender Bedeutung für die Siliciumabscheidung anerkannt. Bei bisherigen Betrachtungen zur SiC-Abscheidung aus MTS fand es dagegen weniger Beachtung. Durch den Nachweis von SiCl_2 bei der MTS-Thermolyse wurde dessen zentrale Rolle ähnlich zur Chlorsilanchemie bestätigt.

Ein Zusammenhang zwischen der Startreaktion des MTS-Zerfalls ohne Wasserstoffzusatz und dem gerade unter diesen Bedingungen vorzugsweise auftretenden SiCl_2 konnte ebenfalls

bestätigt werden. In einem monomolekularen Zerfallsschritt bildet sich demnach aus MTS CH_3Cl und SiCl_2 . Der direkte Nachweis von CH_3Cl gelang in dieser Arbeit nicht, konnte aber indirekt über die Bildung von C_2H_2 geführt werden.

Die generelle Trennung ablaufender Gasphasenreaktionen in einen Silicium- und Kohlenstoffpfad nach der primären MTS-Spaltung wurde trotz einer Ausnahme bestätigt. Die Bildung von MDS unter wasserstofffreien Bedingungen war nur durch eine σ -Insertion von SiCl_2 in CH_4 zu erklären. DMDS wiederum entsteht direkt aus zwei MTS-Molekülen unter Abspaltung von SiCl_4 .

Bei den Untersuchungen zur Schichtbildung konnten neben dem Produkt SiC auch SiCl_x -Oberflächenspecies nachgewiesen werden. Damit wurde eine weitere wichtige Zwischenverbindung identifiziert, die zur Beschreibung des CVD-Prozesses nötig war.

Ein wertvolles Werkzeug zur IR-spektroskopischen Verfolgung von Reaktionen war der Einsatz von Deuterium statt Wasserstoff bei verschiedenen Thermolysen. Unter Beachtung der einfachen Austauschreaktionen, wie sie bei CH_4 und HCl festgestellt wurden, konnten so Hypothesen überprüft und gesichert bzw. neu aufgestellt werden.

Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse wurde ein Modell zum Mechanismus der SiC -Abscheidung aus MTS aufgestellt, mit dessen Hilfe alle gefundenen Species und deren Abhängigkeiten erklärt werden können. Nach dem primären MTS-Zerfallsschritt durchlaufen Silicium- und Kohlenstoffträger getrennte Reaktionswege und bilden schließlich in einer Oberflächenreaktion SiC . Radikalische Reaktionen werden im wesentlichen ausgeschlossen, da zwingende Folgeprodukte nicht nachgewiesen wurden. Wasserstoff ist für den gesamten Prozeß von Bedeutung, da er nicht nur den MTS-Zerfall beschleunigt, sondern auch zur Regulierung des Si / C-Verhältnisses im Produkt beiträgt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich die IR-Spektroskopie hervorragend zur CVD-Prozeßanalytik eignet. Als nicht invasive Methode ist sie prädestiniert für den in situ-Einsatz. Die IR-Spektren von Gasen weisen eine deutliche Abhängigkeit von den Meßbedingungen auf. Eine exakte Auswertung oder die Bildung von Differenzspektren konnte deshalb nur auf Grundlage eigener Referenzspektren realisiert werden.

6 Literatur

- [1] W. Herschel, *Philos. Trans. MDCCC* **1800**, 284, 255–289.
- [2] H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [3] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Weinheim **1995**.
- [4] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig **1995**.
- [5] W. A. Seth-Paul, *J. Mol. Structure* **1969**, 3, 403–417.
- [6] R. Germershausen, H. Luther, *Ber. Bunsengesell.* **1963**, 67, Nr. 2, 205–212.
- [7] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, New York **1986**.
- [8] L. S. Rothman, R. R. Gamache, A. Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland, A. H. Smith, *Appl. Opt.* **1987**, 26, 4058–4095.
- [9] R. H. Norton, R. Beer, *J. Opt. Soc. Am.* **1976**, 66, 259–264.
- [10] R. J. Anderson und P. R. Griffiths, *Anal. Chem.* **1975**, 47, 2339–2347.
- [11] Autorenkollektiv, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 10, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1975**.
- [12] N. Meyer, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **1996**.
- [13] J. A. T. Norman, *J. Phys. IV France* **2001**, 11 Pr3, 497–503.
- [14] W. Zhuang, L. J. Charneski, D. R. Evans, S. T. Hsu, Z. Zang, A. M. Guloy, *J. Phys. IV France* **2001**, 11 Pr3, 553–560.
- [15] T. Kunstmann, H. Angerer, J. Knecht, S. Veprek, N. W. Mitzel, H. Schmidtbaur, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1675–1679.
- [16] M. L. Hitchman, K. F. Jensen, *Chemical Vapor Deposition Principles and Applications*, Academic Press, London, **1993**.
- [17] D. Butte, P. Martin, K. Nestler, G. Marx, *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, **1997**, 331–333.
- [18] G. Marx, K.-U. Körner, P. Heger, *Steel Research* **2001**, 77, 518–521.

- [19] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., De Gruyter, Berlin, **1985**.
- [20] H.-D. Jalubke, H. Jeschkeit, *Chemie, Bd. 2*, Brockhausverlag, Leipzig, **1987**.
- [21] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chem. and Phys. 77th Edition*, CRC Press, New York, **1996**.
- [22] J. Schlichting, *Powder Metallurgy International* **1980**, 3, 141–147.
- [23] J. Schlichting, *Powder Metallurgy International* **1980**, 3, 196–200.
- [24] G. Treffer, J. Neuhäuser, G. Marx, *Microchim. Acta* **1997**, 125, 325–330.
- [25] J. Neuhäuser, G. Treffer, H. Plänitz, W. Wagner, G. Marx, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 358, 333–334.
- [26] L. Filipuzzi, R. Naslain, C. Jaussaud, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 3330–3334.
- [27] G. D. Papasouliotis, S. V. Sotirchos, *J. Mater. Res.*, **1999**, 14, 3397–3409.
- [28] A. L. Smith, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1997–2004.
- [29] M. S. Soliman, M. A. Khattab, A. G. El-Kourashy, *Spectrochim. Acta* **1983**, 39A, 621–625.
- [30] K. Lithschmidt in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A23, 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1993**.
- [31] E. Fitzer, J. Schlichting, *Z. Werkstofftech.* **1980**, 11, 330–341.
- [32] L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **1947**, 32, 64–82.
- [33] D. Dietrich, P. W. Martin, K. Nestler, S. Stöckel, K. Weise, G. Marx, *J. Mater. Sci.* **1996**, 31, 5979–5984.
- [34] J. Chin, P. K. Gantzel, R. G. Hudson, *Thin Solid Films* **1977**, 40, 57–72.
- [35] D. Dietrich, H. Podlesak, G. Marx, B. Wielage, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 361, 568–569.
- [36] J. Heinrich, S. Hemeltjen, G. Marx, *Mikrochim. Acta* **2000**, 133, 209–214.
- [37] J. Neuhäuser, H. Plänitz, W. Wagner, *Mikrochim. Acta* **1997**, 125, 293–296.
- [38] N. Meyer, K. Nestler, S. Stöckel, G. Marx, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 365, 133–135.
- [39] R. Heyner, S. Männel, G. Marx, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 215–216.

- [40] P. Heger, G. Marx, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 365, 103–105.
- [41] S. Kerdiles, R. Rizk, F. Goubilleau, A. Perezrodriugez, B. Garrido, O. Gonzalezvarona, J. R. Morante, *Materials Science and Engineering B* **2000**, 69, 530–535.
- [42] L. Jiang, X. Chen, X. Wang, L. Xu, F. Stubhan, K.-H. Merkel, *Thin Solid Films* **1999**, 352, 97–101.
- [43] C. Bittencourt, *J. Phys. D* **1999**, 32, 2478–2482.
- [44] S. Leistner, S. Baumann, G. Marx, *Organosilicon Chem II* **1996**, 295–301.
- [45] M. Ganz, N. Dorval, M. Lefebvre, M. Péalat, F. Loumagne, F. Langlais, *J. Elektrochem. Soc.* **1996**, 143, 1654–1661.
- [46] W. G. Zhang, K. J. Hüttinger, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, 7, 173–181.
- [47] H. Mosebach, V. Hopfe, M. Erhard, M. Meyer, *J. Phys. IV France* **1995**, 5, 97–104.
- [48] K. Brennfleck, S. Schneweis, R. Weiss, *J. Phys. IV France* **1999**, 9, 1041–1048.
- [49] T. H. Osterheld, M. D. Allendorf, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 363, 27–32.
- [50] M. D. Allendorf, T. H. Osterheld, C. F. Melius, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 334, 105–110.
- [51] M. D. Allendorf, T. H. Osterheld, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 363, 39–44.
- [52] T. H. Osterheld, M. D. Allendorf, C. F. Melius, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6995–7003.
- [53] R. Müller, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **1995**.
- [54] M. D. Allendorf, C. F. Melius, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 720–728.
- [55] F. Langlais, C. Prebende, B. Tarride, R. Naslain, *J. Physique Colloque C5* **1989**, 50, 93–103.
- [56] F. Langlais, F. Loumagne, D. Lespiaux, S. Schamm, R. Naslain, *J. Phys. IV France* **1995**, 5, 105–112.
- [57] R. Fedou, F. Langlais, R. Naslain, *J. Mat. Synth. Proc.* **1993**, 1, 61–74.
- [58] D. E. Cagliostro, S. R. Riccitiello, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 49–53.
- [59] D. E. Cagliostro, S. R. Riccitiello, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 39–48.
- [60] J. Nishizawa, M. Saito, *J. Cryst. Growth* **1981**, 52, 213–218.
- [61] E. Sirtl, K. Reuschel, *Z. anorg. allg. Chemie* **1964**, 332, 113–216.

- [62] J.-O. Carlson, *Thin Solid Films* **1985**, 130, 261–282.
- [63] M. A. Ring, H. E. O’Neal, K. L. Walker, *Int. J. Chem. Kinetics* **1998**, 30, 89–97.
- [64] M. Di Stanislao, G. Valente, S. Fascella, C. Spampinato, M. Masi, S. Carrà, *J. Phys. IV France* **2002**, 12 Pr4, 121–128.
- [65] F. Langlais, C. Prebende, J. P. Couderc, *J. Cryst. Growth* **1991**, 113, 606–632.
- [66] M. Farber, R. Srivastava, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1977**, 73, 1672–1680.
- [67] H. Schäfer, J. Nickl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 274, 250–263.
- [68] R. Teichmann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1966**, 347, 145–155.
- [69] K. Minato, K. Fukuda, *J. Nucl. Mater.* **1987**, 149, 233–246.
- [70] J. Yeheskel, S. Agam, M. S. Dariel, *Proc. Electrochem. Soc.* **1990**, 696–702.
- [71] D. Neuschütz, F. Salehomoum, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 250, 41–46.
- [72] T. M. Besmann, B. W. Sheldon, T. S. Moss III, M. D. Kaster, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 2899–2903.
- [73] J. Heinrich, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **2000**.
- [74] T. Thamm, W. Baumann, D. Dietrich, N. Meyer, S. Stöckel, G. Marx, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 29, 5150–5153.
- [75] G. R. Alcott, T. A. M. B. van Mol, K. C. I. M. A. Spee, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, 6, 261–268.
- [76] G. A. Battiston, R. Gerbasi, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, 7, 225–229.
- [77] V. Hopfe, D. Wagner, P. Klobes, S. Herzig, G. Marx, *J. Mol. Struct.* **1990**, 217, 115–130.
- [78] S. Jonas, W. S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, *J. Chem. Vap. Depos.* **1995**, 4, 143–153.
- [79] B. S. Sywe, J. R. Schlup, J. H. Edgar, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 737–742.
- [80] V. Hopfe, W. Grähler, O. Throl, *J. Phys. IV France* **1999**, 9, 995–1002.
- [81] U. Vogt, A. Vital, W. Grähler, M. Leparoux, H. Ewing, A. Beil, R. Daum, V. Hopfe, *J. Phys. IV France* **2000**, 10, 43–47.
- [82] J. Müller, B. Wittig, H. Sternkicker, S. Bendix, *J. Phys. IV France* **2001**, 11 Pr3, 17–22.
- [83] D. H. Kuo, D. J. Cheng, W. J. Shyy, M. H. Hon, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 3688–3692.

- [84] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, *J. Cryst. Growth* **1995**, 155, 205–213.
- [85] S. F. Nitodas, S. V. Sotrichos, *Chem. Vap. Deposition* **1999**, 5, 219–231.
- [86] D. E. Cagliostro, S. R. Riccitiello, M. G. Carswell, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 607–614.
- [87] B. W. Sheldon, P. A. Reichle, T. Besmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 250, 93–99.
- [88] T. Sedgwick, *Proc. Elektrochem. Soc.* **1977**, 77-5, 59–65.
- [89] M. Gi So, J. S. Chun, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, 6, 5–8.
- [90] W. Schintlmeister, W. Wallgram, K. Gigl, *High Temp. – High Press.* **1986**, 18, 211–222.
- [91] G. Marx, P. W. Martin, N. Meyer, K. Nestler, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 346, 181–185.
- [92] K. Nestler, S. Stöckel, D. Dietrich, G. Marx, U. Jungnickel, *Proceedings Third International Conference on Composites Engineering*, New Orleans **1996**, Hrsg. D. Hui, 621–622.
- [93] J. C. Breeze, C. C. Ferriso, C. B. Ludwig, W. Malkmus, *J. Chem. Phys* **1965**, 42, 402–406.
- [94] S. Hemeltjen, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, **1995**.
- [95] S. Baumann, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, **1993**.
- [96] J. Weidlein, *Schwingungsfrequenzen I. Hauptgruppenelemente*, Thieme, Stuttgart **1981**.
- [97] M. W. Chase Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, 14, Supplement No. 1.
- [98] P. Ho, M. E. Coltrin, J. S. Binkley, C. F. Melius, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4647–4654.
- [99] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1752–1755.
- [100] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach, M. D. Hurley, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3725–3729.
- [101] G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2952–2954.
- [102] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II*, Krieger Publishing, Malabar, **1991**.
- [103] H. B. Friedrich, D. M. Sevenich, L. G. Gasper-Galvin, D. G. Rethwisch, *Anal. Chim. Acta* **1989**, 222, 221–234.

- [104] J. Leitner, J. Mikulec, C. Cerny, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 2432–2440.
- [105] H. Bürger, A. Ruoff, *Spectrochim. Acta* **1970**, *26A*, 1449–1458.
- [106] G. Maass, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 295–302.
- [107] D. E. Milligan, M. A. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1938–1942.
- [108] K. Du, X. Chen, D. W. Setser, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 344–350.
- [109] E. Sicilia, M. Toscano, T. Mineva, N. Russo, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 571–577.
- [110] F.-T. Chau, D.-C. Wang, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, D. K. W. Mok, *J. Chem. Phys. A* **1999**, *103*, 4925–4932.
- [111] J. Neuhäuser, *Dissertation*, Technische Universität Chemnitz, **1997**.
- [112] A. L. Smith, N. C. Angelotti, *Spectrochim. Acta* **1959**, *14*, 412–420.
- [113] L. Andrews, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3637–3644.
- [114] J. Pacansky, W. Koch, M. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 317–328.
- [115] M. E. Jacox, D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 3130–3135.
- [116] J. Nishizawa, H. Nihira, *J. Cryst. Growth* **1978**, *45*, 82–89.
- [117] A. Nikitin, J. P. Champion, Vl. G. Tyuterev, L. R. Brown, G. Mellau, M. Lock, *J. Mol. Structure* **2000**, *517–518*, 1–24.
- [118] O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, N. E. Tyabaevaa, J. Schroderus, S. Alanko, M. Koivusaari, *J. Mol. Structure* **2000**, *517–518*, 25–40.
- [119] C. C. Chiu, S. B. Desu, C. Y. Tsai, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 2617–2626.
- [120] M. F. MacMillan, R. P. Devaty, W. J. Choyke, D. R. Goldstein, J. E. Spanier, A. D. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2412–2419.
- [121] T. H. Osterheld, M. D. Allendorf, C. F. Melius, *SANDIA Report SAND93-8576* **1993**, 1–34.
- [122] J. T. Niiranen, D. A. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9392–9396.
- [123] S. Hemeltjen, J. Heinrich, G. Marx, D. Dietrich, K. Nestler, K. Weise, S. Stöckel, *J. Phys. IV France* **2001**, *11 Pr3*, 77–84.
- [124] D. H. Christensen, O. F. Nieleesen, *J. Mol. Spectry.* **1968**, *27*, 489–498.

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. G. Marx danke ich für die Bereitstellung des Themas, die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, die vielen wichtigen Anregungen und die Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Heinrich für die vielen fruchtbaren Diskussionen, Hinweise und Anregungen auf theoretischem und praktischen Gebiet.

Den Kollegen des Lehrstuhls für Physikalische Chemie danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und das von ihnen geschaffene freundschaftliche Umfeld. Insbesondere danke ich Herrn F. Trautmann, den Mitarbeitern der Glasbläserei und der mechanischen Werkstatt der TU Chemnitz, sowie der Firma Bruker für ihre technische Unterstützung.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Mutter für die Unterstützung während der gesamten Ausbildung danken. Mein ganz besonderer Dank gilt Claudia Schöffler für ihren Beistand, ihr Verständnis, ihre Nachsicht und die aufbauenden Worte.